### ACADÉMIE DES SCIENCES.

#### SÉANCE DU LUNDI 26 MAI 1902.

PRÉSIDENCE DE M. BOUQUET DE LA GRYE.

### MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

MÉCANIQUE BIOLOGIQUE. — Le moteur-muscle employé à une production de travail positif. Comparaison avec les moteurs inanimés, au point de vue de la dissociation des divers éléments constitutifs de la dépense d'énergie qu'entraîne ce travail, par M. A. Chauveau.

« J'ai confirmé, en les complétant, en quelques points, par de nouvelles recherches encore inédites, mes conclusions antérieures sur la dépense d'énergie imposée au muscle qui exécute du travail positif en se raccourcissant. Les voici rappelées et précisées en quelques lignes.

» Quand la contraction musculaire est employée au soulèvement d'une charge, l'énergie mobilisée dans le travail intérieur du muscle, pour être appliquée à l'exécution du travail extérieur ou mécanique, se décompose en trois parts:

» A. L'énergie qui annihile l'effet de la pesanteur sur la charge, ou qui crée, dans le muscle, la force capable de faire équilibre à cette charge et

de la préparer ainsi au soulèvement.

» Cette part d'énergie, consommée par la tension équilibrante du muscle pendant le soulèvement des charges, est, pour le même état moyen constant de raccourcissement musculaire, proportionnelle à la charge soutenue ou soulevée : A = Kp.

» B. L'énergie consacrée au soulèvement lui-même et dont la valeur équivaut au produit de la charge par la longueur du parcours accompli :

B = pl = T.

» C. L'énergie qu'absorbe la création de la vitesse communiquée à la charge pendant son parcours, énergie proportionnelle à son effet, c'està-dire à la vitesse créée : C = K'v.

- » La somme de ces trois dépenses partielles donne donc, pour la valeur totale de l'énergie E, dépensée par le muscle dans la production d'un travail mécanique positif :  $E = Kp + K'\rho + T$  (1).
- » Ces conclusions s'appliquent-elles exclusivement au travail des moteurs animés? Un moment, j'ai pu penser que les conditions tout à fait spéciales du moteur-muscle impliquaient un mode spécial d'utilisation de l'énergie dépensée dans la contraction musculaire. Mais il m'a fallu reconnaître bien vite qu'il n'y avait rien de bon à tirer des tentatives faites dans cette direction. Les mêmes principes doivent s'appliquer nécessairement à la dépense énergétique des moteurs animés et des moteurs inanimés. Malheureusement, ces derniers ne sont point envisagés par les mécaniciens au point de vue qui importe le plus aux physiologistes.
- » Le mécanicien, en effet, ne semble pas avoir besoin d'analyser la dépense des moteurs inanimés, au point de vue des diverses fonctions qui peuvent lui être dévolues. Il n'en distingue qu'une, la production du travail mécanique, et admet, par prétérition, que, dans toute machine à bon rendement, presque toute l'énergie disponible sur l'arbre moteur est théoriquement capable de se transformer en travail extérieur utile. S'il en était ainsi, il n'y aurait aucune comparaison possible entre le moteur-muscle et le moteur inanimé. De là, pour le physiologiste, la nécessité d'étudier luimême ce dernier moteur et d'y rechercher les points de comparaison qui lui sont indispensables. Et il doit le faire en s'entourant de toutes les garanties de succès, surtout en ne perdant pas de vue que ce qui est à étudier tout d'abord, c'est le travail mécanique vrai, c'est-à-dire les soulèvements de charges, telles qu'un seau d'eau ou une benne de charbon s'élevant du fond d'un puits à la surface du sol. J'ai fait une première tentative, mal venue, avec le moteur à eau de mon appareil de Hirn. J'apporte aujourd'hui, sur cette question de comparaison, des documents dont la précision, déjà suffisante et susceptible d'être très améliorée, est due à un meilleur choix du système de machine motrice.
- » Les propositions qui découlent de ces documents peuvent être exprimées de la manière suivante :
- » Dans les moteurs industriels, l'énergie disponible sur l'arbre animé d'un mouvement uniforme, pour une production de travail mécanique positif,

<sup>(1)</sup> Kp constitue ce que j'ai appelé quelquefois la dépense statique; (K'v + T) la dépense dynamique. Il peut y avoir utilité, en quelques cas, à recourir à ces expressions.

c'est-à-dire pour le soulèvement d'une charge, se dépense, comme l'énergie du muscle, dans l'accomplissement de trois fonctions distinctes qui peuvent être aisément dissociées:

- » A. L'annihilation de l'effet de la pesanteur sur la charge soulevée, autrement dit, la création de la force de tension qui fait équilibre à cette charge et la prépare ainsi au soulevement.
- » B. La création même du travail mécanique, c'est-à-dire le soulèvement de la charge, ainsi neutralisée, à une hauteur plus ou moins considérable.
- » C. La création de la vitesse avec laquelle la charge effectue ce soulèvement.
- » Les deux dépenses A et C, incessamment créées, se résolvent incessamment en chaleur, qui se dissipe.
- » La dépense B est la seule dont la valeur énergétique soit conservée dans la force vive qui existe en puissance dans le travail mécanique effectué.
- » D'où il résulte que le rendement d'un moteur, muscle ou machine, en travail mécanique vrai, ne peut jamais représenter qu'une fraction, variable suivant les cas, parfois relativement minime, de l'énergie disponible totale qui a été consacrée par le moteur à l'exécution de ce travail mécanique. »

# ZOOLOGIE. — Sur l'éthologie des larves de Sciara medullaris Gd. Note de M. Alfred Giard.

« Les larves de Sciara medullaris Gd. étaient très communes ce printemps dans les tiges desséchées de Senecio Jacobæa L., sur les falaises et les dunes fixées, aux environs de la station zoologique de Wimereux (¹). Ces larves, lorsqu'elles ont atteint toute leur croissance, mesurent environ 8<sup>mm</sup> de long. Leur structure est pareille à celle que nous ont fait connaître, chez d'autres espèces du groupe L. Dufour, Laboulbène, Osten-Sacken, Perris, Beling, etc. Leur couleur semble un beau jaune orangé, sauf la tête, qui est d'un brun foncé. En réalité le corps, toujours lubrifié par une sécrétion spéciale, est d'une admirable transparence, et la couleur jaune est celle des corps graisseux très volumineux qu'on aperçoit à travers les téguments (²).

<sup>(1)</sup> Voir, pour les caractères qui distinguent cette Sciara de S. præcox Meigen, les Comptes rendus de l'Académie, n° 20, 20 mai 1902, p. 1125, note 1.

<sup>(2)</sup> Il est curieux de noter que cette couleur est identique à celle des chenilles d'Hipocrita (Euchelia) Jacobææ L. qui vit également sur le Seneçon. L'odeur très par-

- » La larve jeune, à l'éclosion, est complètement incolore; même la tête, très volumineuse alors par rapport au corps, est transparente et présente seulement une teinte brunâtre le long de son bord postérieur. Cette première larve est métapneustique comme les larves récemment écloses des Cécidomyes parthénogénétiques. L'unique paire de stigmates est placée sur le onzième segment. Il existe huit bourrelets ambulatoires distribués à la partie antérieure des segments 3-10. Ces bourrelets disparaissent chez la larve plus âgée, qui est péripneustique et porte les stigmates au nombre de huit paires sur les segments 1 (prothoracique) et 4 à 10 (abdominaux); les troncs trachéens longitudinaux sont réunis dorsalement par deux commissures, l'une antérieure, située au-dessus des premiers stigmates, à soudure ampullaire comme chez les larves des Cécidomyes, l'autre postérieure, située après le huítième stigmate et sans trace de soudure médiane.
- » Alimentation. Les auteurs sont loin de s'accorder sur la nourriture que prennent les larves de Sciara. Il y a doute même pour celles qui habitent la moelle des végétaux (S. morio Fab., S. præcox Meig., S. albifrons Schilling, S. Giraudii Egger). Kaltenbach, qui a observé les larves de S. præcox dans les tiges sèches de divers Chardons, pense qu'elles se nourrissent des restes qu'ont laissés les larves d'autres Insectes. Stæger, qui les a trouvées dans les tiges de Lappa major Gaertn., semble les considérer comme phytophages (Zetterstedt, Dipt. Scand., t. X, p. 3735; Heeger, Sitzb. d. k. Akad. Wien, t. XI, 1853). Perris croit que toutes les larves de Sciara veulent une nourriture animalisée ou du moins très azotée, comme le sont les Champignons, les excréments d'Insectes, le fumier, etc. Quelques-unes, même, seraient carnassières (Ann. Soc. ent. de France, 1870, p. 162).
- » Pour ce qui concerne les larves de Sciara medullaris, j'ai constamment trouvé leur intestin rempli de cellules de la moelle du Seneçon et, de plus, j'ai fréquemment rencontré des larves creusant leurs galeries isolément à travers la moelle parfaitement saine, loin de tout débris animal. Si ces larves se rassemblent, en général, dans des cavités forées par d'autres Insectes, c'est pour une raison qui, comme nous le verrons plus loin, n'a aucun rapport immédiat avec leur régime alimentaire.
- » La partie antérieure du tube digestif est pourvue de deux cæcums latéraux glandulaires et d'aspect hépatique tels qu'il en existe fréquemment

ticulière qu'exhale la chenille et l'insecte parfait d'Euchelia se retrouve aussi chez Sciara medullaris.

chez les Crustacés, mais plus rarement chez les Insectes. Ces cœcums disparaissent pendant la transformation en Insecte parfait. Nous reviendrons sur ce point et nous parlerons d'autres particularités anatomiques intéressantes des larves de S. medullaris dans une Note spéciale consacrée aux phénomènes évolutifs qui accompagnent la nymphose et la production des organes de l'adulte chez ces Diptères.

» Anhydrobiose. — Il y a quelques années, j'ai signalé la curieuse propriété que présentent les larves de certains Diptères de la famille des Syrphides de pouvoir, comme beaucoup d'animaux inférieurs et malgré leur organisation relativement élevée, subir un desséchement très intense et demeurer pendant plusieurs semaines dans cet état de vie ralentie qui caractérise l'anhydrobiose (¹).

» Depuis, j'ai observé le même phénomène chez une belle larve d'Eristalien, d'une merveilleuse transparence, qui vit dans les plaies ulcéreuses de l'écorce des Chênes-lièges, en Tunisie. Les larves de Sciara medullaris présentent au plus haut degré cette faculté d'anhydrobiose, comme le prouvent les expériences suivantes:

» 1° Le 25 mars, j'ouvre longitudinalement une tige de Senecio renfermant un amas d'une soixantaine de larves, et je laisse cette tige exposée à l'air dans une chambre chauffée. Après 24 heures, les larves sont sèches, immobiles, leur tégument est frippé, opalescent, grâce à la rétraction des corps graisseux et autres organes internes.

» Trois semaines plus tard, le 16 avril, je place la tige de Seneçon en chambre humide. Au bout de quelques heures les larves reprennent, avec leur activité, leur aspect luisant et leur couleur normale: elles filent de nouvelles toiles et forent de nouvelles galeries dans la moelle avoisinante. L'expérience aurait pu certainement être prolongée plus longtemps.

» 2º Une larve est mise en observation dans l'eau sur un porte-objet et couverte d'un verre mince. La préparation, abandonnée après examen, dessèche rapidement, la larve est devenue immobile et inutilisable pour l'étude. Il suffit, le lendemain matin, de faire pénétrer une goutte d'eau par capillarité sous le verre mince pour rendre à la larve son aspect normal, et l'on peut recommencer le même manège pendant une dizaine de jours (sans doute davantage) sans que l'évolution ultérieure de l'insecte soit

<sup>(1)</sup> A. Giard, Sur un changement de régime des larves de Melanostoma mellina (Bull. Soc. ent. de France, t. LXV, mai 1896, p. 234-235).

compromise par les desséchements répétés si l'on rétablit ensuite les conditions régulières d'existence.

» 3° Cette faculté d'anhydrobiose est liée à un hydrotropisme positif assez prononcé et qu'on met facilement en évidence par une expérience très

simple.

- » Après avoir desséché incomplètement une tige de Seneçon renfermant des larves de Sciara medullaris, il suffit de plonger la tige par une extrémité dans l'eau ou de l'humecter en un point déterminé pour voir toutes les larves se diriger vers le point humide, d'autant plus rapidement que le chemin offre moins d'obstacles et que la moelle présente plus de cavités libres. A l'approche de la nymphose, l'hydrotropisme positif se change en hydrotropisme négatif.
- » On comprend combien l'anhydrobiose des larves de *Sciara* donne de facilités pour l'étude des transformations de ces Diptères qu'on peut ainsi avancer ou retarder à volonté.
- » Les effets du desséchement sont tout à fait comparables à ceux du refroidissement et souvent plus puissants que ces derniers pour arrêter les phénomènes vitaux, ainsi que je l'ai montré dans une Note antérieure (1), dont les conclusions ont été confirmées depuis par J. Loeb, A.-W. Greely, J. Dewitz, etc.
- » Instincts sociaux et migrations. On sait que les larves de Sciara se réunissent fréquemment en amas renfermant parfois des milliers d'individus. Cela s'observe surtout chez les espèces vivant sous les feuilles mortes ou sous l'écorce des arbres. En soulevant celle-ci on voit les larves rangées côte à côte formant des plaques très étendues. Les mouvements de ces larves sont rendus plus aisés par la substance lubrifiante qui recouvre leurs téguments, et les groupements qu'elles constituent ont pour résultat de diminuer l'évaporation, de la rendre plus lente et de permettre ainsi, en cas de sécheresse prolongée, l'établissement graduel de l'état protecteur d'anhydrobiose dont nous avons parlé.
- » Pour les espèces qui vivent dans les tiges, si, comme nous l'avons fait dans une des expériences énumérées plus haut, on met à découvert les cavités renfermant des amas de larves, celles-ci sécrètent en abondance le

<sup>(1)</sup> A. Giard, L'anhydrobiose ou ralentissement des phénomènes vitaux sous l'influence de la déshydratation progressive (Comptes rendus de la Société de Biologie, t. XLVI, 16 juin 1894, p. 497).

liquide de leurs glandes salivaires et forment des travées visqueuses qui, en se croisant en tous sens et en se concrétant à l'air libre, déterminent la production d'une sorte d'épiphragme commun de même aspect que celui des Gastéropodes terrestres et jouant exactement le même rôle physiologique.

- » Chez les espèces qui vivent dans des espaces libres, sous des débris végétaux, etc., l'hydrotropisme et l'instinct social agissent concurremment et bien plus activement, à mon avis, que le besoin de meilleure nourriture pour provoquer les étonnantes migrations maintes fois signalées par les auteurs et parfois encore attribuées aujourd'hui aux larves de Sciara Thomae L. (Heerwurm). Les recherches de Max Nowicki et de Th. Beling ont mis hors de doute que ces bandes de larves migratrices appartiennent à une autre espèce, Sciara militaris Now. (rarement aussi à Sciara gregaria Bel.). Les larves de Sciara Thomae, que Beling déclare encore inconnues, vivent dans les débris des Pins malades, comme j'ai pu le constater dans les dunes de Condette, près Boulogne-sur-Mer. Les nymphes nues et sans coques sont souvent réunies par groupes nombreux dans les détritus poussièreux du bois sous les arbres abattus.
- » Instincts d'apparence finaliste ou prophétique. Les larves de Sciara qui se développent dans les tiges des végétaux malades ou morts ont toujours été précédées, dans cet habitat, par d'autres insectes dont elles utilisent les galeries. C'est ce qu'avait remarqué Kaltenbach pour les larves du Sciara præcox, qu'il considérait, pour cette raison, comme coprophages. Gercke a vu de même que S. Giraudii accompagne, dans les tiges de Malva et Althæa, les larves d'Apion. Les tiges de Senecio Jacobæa, où nous trouvions nos larves de S. medullaris, étaient constamment perforées par les galeries d'un beau Curculionide, Lixus punctiventris Bohem.
- » Les œufs des Sciara, très délicats et très peu résistants au desséchement, doivent être pondus en des endroits abrités (¹). Les jeunes larves ont une armature buccale trop faible pour perforer des tissus sains et résistants. Il n'est donc pas surprenant que la femelle pénètre dans les cavités qu'elle rencontre sur les vieilles tiges ou qu'elle y insinue son oviducte pour y déposer sa progéniture.
  - » D'autre part, comme ni les nymphes ni l'Insecte parfait ne sont

<sup>(1)</sup> Les œufs de S. medullaris sont de forme ovoïde, aigus aux deux extrémités, de couleur blanchâtre, disposés en petits amas irréguliers et non en chapelets, comme ceux de S. convergens et autres espèces.

pourvus d'aucun appareil perforant, on ne voit pas non plus comment les Sciara adultes pourraient sortir des tiges où elles ont vécu à l'état larvaire s'il n'y avait d'avance des ouvertures toutes préparés pour leur évasion.

- » Un fait signalé par Perris sur une Sciara du Pin maritime semble entourer ce phénomène de circonstances mystérieuses :
- » Les larves du Sciara convergens, écrit-il, sont censées savoir que le fragile Diptère auquel elles doivent donner naissance est tout à fait incapable de percer l'écorce sous laquelle elles ont vécu, et il est dans leur instinct, comme dans celui de tant d'autres larves, de lui préparer les voies. Lors donc que le moment de la métamorphose est venu, elles se mettent en quête d'un trou de sortie de Tomicus, et comme en même temps un grand nombre de larves, poussées par le même besoin et guidées par la même sagacité, la même sûreté d'appréciation, se livrent aux mêmes recherches, il arrive que plusieurs convergent vers le même point. Toutes, à l'envi, dégagent alors et nettoient les abords de la porte de sortie, de manière qu'elle ne présente plus aucun obstacle. Délivrées désormais de toute préoccupation, elles creusent dans les détritus une niche où elles se logent, puis elles s'enveloppent d'une coque blanchâtre et pellucide formée, non de filaments, mais d'une bave que la larve dégorge à la manière des larves de Sciaphila, et c'est dans cette coque qu'elles se changent en nymphes. On en rencontre quelquefois plus de 20 groupées de la manière originale que j'ai dite et figurée et, toujours au centre, on est sûr de trouver un trou de Tomicus ou de Hylurgus. Ce fait de merveilleux instinct de la larve de Sciara est vraiment remarquable; il est aussi une nouvelle preuve des ressources infinies de la Nature pour la conservation des espèces, et c'est lui qui m'a inspiré le nom que je lui ai donné. » (Perris, Ann. Soc. ent. de France, 1870, p. 156.)
- » L'observation très intéressante de Perris, dégagée de toute conception anthropomorphique ou finaliste, est la traduction pure et simple du changement de sens de l'hydrotropisme des larves au moment de la nymphose. Chez la Sciara medullaris, si l'on élargit, par une section de la tige, la surface de communication de la cavité avec l'extérieur, on voit, à l'époque de la transformation, toutes les larves se disposer plus ou moins perpendiculairement à cette surface, après avoir sécrété une trame irrégulière de mucus desséché dans laquelle la partie inférieure de la nymphe reste engagée au moment de l'éclosion; la partie supérieure fait saillie à l'extérieur normalement à la surface.
- » D'ailleurs, la position des nymphes en un point où elles peuvent être facilement impressionnées par l'air extérieur est encore déterminée par une autre cause.
- » Chez tous les Insectes, de légers changements dans l'état hygrométrique sont nécessaires pour provoquer l'éclosion des nymphes, et j'ai cité

ailleurs les expériences très simples qui mettent en évidence l'action utile de ces hydratations et déshydratations successives (¹).

» Toute l'histoire biologique des larves de *Sciara* semble donc dominée et dirigée par les rapports de leur organisme avec les conditions d'humidité du milieu dans lequel elles se trouvent placées. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse de divers pétroles : contribution à la théorie de formation des pétroles naturels. Note de MM. Paul Sabatier et J.-B. SENDERENS.

- « I. Pétroles d'Amérique. En 1899 (Comptes rendus, t. CXXVIII, p. 1173), nous avions observé que l'hydrogénation directe de l'acétylène par l'hydrogène gazeux, réalisée à froid ou à température peu élevée en présence du nickel réduit, donne lieu à de l'éthane, accompagné d'une certaine proportion de carbures forméniques supérieurs ou liquides.
- » En opérant avec une colonne de nickel maintenue vers 200°, la réaction peut être poursuivie indéfiniment. Ainsi, dans une expérience qui a été prolongée pendant 28 heures, nous avons condensé dans un tube refroidi environ 20°m³ d'un liquide jaune clair, d'une magnifique fluorescence, et d'odeur tout à fait semblable à celle du pétrole rectifié. Ce liquide commence à bouillir vers 45°. Le point d'ébullition s'élève peu à peu. A 150°, la moitié environ a distillé; à 250°, il demeure une petite quantité de produit jaune orangé, très fluorescent, dont une faible dose communique la fluorescence bleue à une proportion importante de liquide.
  - » Le liquide total avait une densité  $d_0^0 = 0.791$ .
  - » Il est faiblement attaqué par le mélange nitrosulfurique.
- » Le produit de l'attaque a une densité  $d_0^0 = 0.753$ : il est formé à peu près exclusivement de carbures forméniques qui se trouvaient, dans le carbure total, associés à une petite quantité de carbures éthyléniques, solubles dans l'acide sulfurique un peu étendu d'eau.
- » Cette composition, la densité et les caractères physiques indiqués plus haut rapprochent beaucoup ce liquide des pétroles d'Amérique.

<sup>(1)</sup> Chez une Sciara dont les larves vivent à Wimereux dans les fourmilières de Lasius niger et de Lasius flavus, et qui est peut-être identique à Sciara subterranea Maerkel des nids de Formica rufa, les nymphes du Diptère bénéficient des soins hygrométriques donnés par les Fourmis ouvrières aux larves et nymphes de leur propre espèce. Il est intéressant de constater que les larves des Microdon, Diptères appartenant au groupe des Syrphides et présentant, comme les Sciara, la faculté d'anhydrobiose, se rencontrent également dans les fourmilières.

- » En remplaçant le nickel par le cobalt ou par le fer réduits, on obtient des produits analogues, mais plus fortement colorés et plus riches en carbures accessoires non saturés.
- » II. Pétroles du Caucase. En 1896, MM. Moissan et Moureu avaient observé que, en dirigeant sur du nickel récemment réduit un courant rapide d'acétylène, on peut obtenir une vive incandescence qui conduit à la destruction de la majeure partie du gaz : celui-ci se dédouble en charbon et hydrogène, pendant qu'une certaine portion se condense en carbures liquides qui contiennent du benzène.
- » En reprenant cette expérience avec une longue colonne de nickel maintenu vers 200° (Comptes rendus, t. CXXXI, 1900, p. 167), nous avons constaté que la portion de cette colonne située au delà de la région incandescente provoque la réaction de l'hydrogène formé sur les vapeurs des carbures qui ont pris naissance : finalement il se dégage des hydrocarbures gazeux, ainsi que des produits liquides, condensables dans une enceinte refroidie. On recueille ainsi un liquide verdâtre par diffusion, rougeâtre par transparence, dont l'aspect extérieur rappelle les pétroles bruts.

» Par une série d'opérations réitérées, nous sommes parvenus à préparer environ 250°m³ de ce liquide vert.

- » Ce produit, d'odeur pénétrante, commence à bouillir vers 60°-70°. En recueillant seulement les portions qui distillent au-dessous de 260°, nous avons obtenu un liquide rouge verdâtre, d'odeur forte, ayant comme densité  $d_0^\circ = 0.879$ . Il reste un goudron rougeâtre fluorescent.
- » Ce liquide est encore très attaquable par l'acide sulfurique et surtout par le mélange nitrosulfurique : il renferme visiblement une certaine proportion de benzène et homologues, et aussi de styrolène qui se transforme peu à peu en métastyrolène solide. Mais, si l'on vaporise ce liquide, et si l'on amène ses vapeurs avec un excès d'hydrogène sur une colonne de nickel maintenue vers 200°, on obtient à la sortie un liquide presque inattaquable par le mélange nitrosulfurique. Le produit ainsi obtenu est incolore et d'odeur non désagréable. Nous l'avons fractionné par distillation, et nous avons mesuré la densité à 0° des diverses fractions :

Fraction	75 -100			$d_0^0$	=0,751
»	100 -125			1. 2019	=0,762
»	125 -150			7,97309	=0,781
))	150 -175			. Provide	=0,800
>>	175 -200	7111.7711	71		=0,835
>> -	800 -225	1.7.1.		do	=0.864

» Les seuls carbures qui ne soient pas attaqués par le mélange nitro-

sulfurique sont les carbures forméniques et les carbures cyclohexaniques ou naphtènes, qui existent dans les pétroles du Caucase, et que nous avons reproduits synthétiquement par l'hydrogénation directe du benzène et de ses homologues (Comptes rendus, t. CXXXII, 1901, p. 210, 566, etc.).

» Le Tableau suivant indique les densités d'un certain nombre de carbures de ces deux classes :

Carbures .		Carbures cyclohexaniques.					
ď	Point ébullition	$d_0^0$ .				Point d'ébullition.	$d_{0}^{0}$ .
Heptane	98°	0,708	Carbures	en	$C_7 \dots$	100°	0,786
Octane	1250	0,719	»	en	$C^8$	120° à 130°	0,787 à 0,802
Nonane	149° .	0,733	, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	en	$C_9$	138° à 154°	0,788 à 0,809
Décane,	173°	0,745	. >>	en	C10	160° à 170°	0,795 à 0,813
Undécane	196°	0,756	))	en	$C^{11}$	180°	0,812
Tridécane	234°	0,771	» ·	en	C14	240°	o,839

- » En comparant à ces densités celles des fractions de notre carbure qui bouillent à des températures similaires, on voit que ces dernières sont voisines des densités des carbures cyclohexaniques : les liquides recueillis par nous sont formés par le mélange de ces derniers avec une certaine proportion de carbures forméniques.
- » La cause de leur production est facile à apercevoir : l'incandescence du nickel dans l'acétylène donne lieu à du benzène et autres carbures aromatiques (toluène, xylènes, éthylbenzène, etc., styrolène), que l'hydrogénation complète réalisée ultérieurement par le métal réduit transforme en carbures saturés cyclohexaniques correspondants.
- » Quant aux carbures forméniques qui s'y trouvent mélangés, ils proviennent de l'acétylène qui a échappé à l'action du métal incandescent et se trouve hydrogéné un peu plus loin selon le mécanisme décrit en premier lieu.
- » Or la composition de ces liquides se rapproche beaucoup de celle des pétroles du Caucase; il en est de même des densités des diverses fractions, qui, pour ces derniers, vont de 0,750 à 0,900. Ainsi, dans un pétrole brut russe que nous avons examiné, la fraction qui distille de 150° à 175° possède une densité  $d_0^0 = 0,803$ , sensiblement identique à celle de la fraction similaire de notre carbure.
- » III. Il résulte de ce qui précède que l'on peut, à partir d'acétylène et d'hydrogène, par l'intermédiaire de métaux divisés, nickel et métaux voisins, arriver à obtenir, selon la conduite de la réaction, des liquides

semblables soit aux pétroles du Caucase, soit aussi à ceux de Galicie où existent des carbures aromatiques. Un mélange d'acétylène et d'hydrogène en excès, arrivant sur du nickel divisé à température basse inférieure à 180°, ne fournit guère que du pétrole d'Amérique.

» L'acétylène seul, conduit sur le nickel, fournit, par incandescence, des produits non saturés qui, amenés par un excès d'hydrogène sur du nickel modérément chaud, donnent du *pétrole caucasique*.

» La production de *pétroles intermédiaires*, à la fois forméniques et naphténiques, peut être réalisée par le même mode, quand l'acétylène est d'abord, avant l'incandescence, mélangé à une certaine dose d'hydrogène.

» Si l'hydrogénation consécutive à l'incandescence avait lieu au-dessus de 300°, les cyclohexanes seraient partiellement dissociés et, par suite, ils demeureraient accompagnés de carbures cycliques non saturés, comme dans les pétroles de Galicie.

» IV. Formation naturelle des divers pétroles. — On peut aisément déduire de ces synthèses une explication fort simple de la formation des pétroles naturels.

» Pour y arriver, il suffit d'admettre que, dans les profondeurs de la terre, se trouvent diversement distribués des métaux alcalins ou alcalinoterreux libres, ainsi que les carbures de ces métaux. L'eau, arrivant au contact des premiers, dégage de l'hydrogène; au contact des carbures, de l'acétylène. Les deux gaz, en proportion variable, rencontrent à l'état divisé des métaux très diffusés dans la nature, nickel, cobalt, fer, et donnent lieu aux réactions décrites plus haut qui, selon le mode d'action, fournissent les divers pétroles connus.

» Cette explication n'est, en réalité, qu'une vérification et un développement de la théorie proposée autrefois par M. Berthelot, puis par M. Mendeleeff. Elle n'a nullement la prétention d'exclure les autres théories : formation directe par l'action de l'eau sur certains carbures métalliques, tels que le carbure d'uranium (M. Moissan), formation organique à partir de matières animales ou végétales. Mais aucune des théories développées jusqu'à présent ne pouvait rendre compte de la diversité des pétroles naturels : aucune surtout ne pouvait expliquer la formation de ceux du Caucase, parce que, avant notre méthode générale de synthèse publiée l'année dernière, on ne connaissait aucun moyen d'arriver aux naphtènes par des réactions pouvant avoir lieu dans la nature. »

#### NOMINATIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à la nomination d'une Commission permanente de contrôle du service d'exploration scientifique en Indo-Chine.

MM. MICHEL LÉVY, GUIGNARD, GRANDIDIER, PERRIER, DE LAPPARENT, DELAGE, BONNIER, GIARD réunissent la majorité des suffrages. La Commission doit comprendre, en outre, le Secrétaire perpétuel pour les Sciences physiques.

### MÉMOIRES PRÉSENTÉS.

M. Torrès adresse un Mémoire sur un avant-projet de ballon à quille intérieure.

(Commissaires: MM. Sarrau, Cailletet, Appell.)

#### CORRESPONDANCE.

- M. le Secrétaire perpétuel signale, parmi les pièces imprimées de la Correspondance :
- 1º Deux Volumes intitulés: « Les ingénieurs géographes militaires, 1624-1831; Étude historique, par le colonel *Berthault*. » (Présentés par M. le général Bassot, pour le concours du prix Gay.)
- 2° Un Volume intitulé: « Les Dromiacès et les Oxystomes, par Alphonse-Milne Edwards et E.-L. Bouvier. » Extrait des Memoirs of the Museum of comparative Zoology at Harvard College, Vol. XXVIII, n° 1 (Présenté par M. Edm. Perrier.)
- M. Charles Janet prie l'Académie de vouloir bien le comprendre parmi les candidats à la place vacante dans la Section d'Anatomie et Zoologie.

(Renvoi à la Section d'Anatomie et Zoologie.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les rayons de convergence d'une série double.

Note de M. Eugène Fabry, présentée par M. H. Poincaré.

« Soit une série

$$f(x,y) = \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{q=0}^{\infty} a_{p,q} x^p y^q.$$

M. Lemaire a montré (Bulletin des Sciences mathématiques, 1896) comment on peut obtenir des systèmes de rayons de convergence associés. Si  $\lambda$  est la plus grande limite de  $\sqrt[p+q]{|a_{p,q}| k^q}$ , lorsque p+q devient infini, on a les rayons de convergence  $X = \frac{1}{\lambda}$ ,  $Y = \frac{k}{\lambda}$ . Je me propose de montrer que les divers systèmes que l'on obtient en faisant varier k sont liés par certaines lois très simples.

» Tant que k > 0, on a  $\lambda > 0$ , car autrement la série serait convergente pour toutes les valeurs finies de x et y. Soit k' > k > 0,  $\lambda' \ge \lambda > 0$  et X'Y', XY les systèmes que l'on en déduit. On a

$$\sqrt[p+q]{|a_{p,q}| k'^q} < \frac{k'}{k} \sqrt[p+q]{|a_{p,q}| k^q} \quad \text{et} \quad \lambda' \leq \lambda \frac{k'}{k}.$$

» Donc, si

 $\frac{\mathbf{Y}'}{\mathbf{X}'} > \frac{\mathbf{Y}}{\mathbf{X}'}$ 

on a

$$X' \subseteq X$$
,  $Y' \supseteq Y$ 

et si XY, X'Y' sont deux systèmes quelconques de rayons associés, on a

$$(X'-X)(Y'-Y) \leq 0.$$

- » Cette inégalité résulte, du reste, immédiatement de la remarque suivante : pour que X, Y soient des rayons de convergence associés, il faut et il suffit que la plus grande limite de  $\sqrt[p+q]{|a_{p,q}| X^p Y^q}$ , lorsque p+q devient infini, soit égale à 1.
- » Soient k'' > k' > k > 0,  $\lambda''$  la limite supérieure, et X''Y'' le système de rayons associés qui correspondent à k''. On a

$$\lambda'' \stackrel{>}{=} \lambda' \stackrel{>}{=} \lambda > 0.$$

Quelque petit que soit  $\varepsilon$ , si p+q est assez grand, on a

$$|a_{p,q}| < \frac{1}{h^q} [\lambda(1+\varepsilon)]^{p+q}.$$

» Il existe, d'autre part, une suite illimitée de valeurs de p et q telles que

 $|a_{p,q}| > \frac{1}{k'q} [\lambda'(1-\varepsilon)]^{p+q}.$ 

» Pour ces valeurs, les deux inégalités étant supposées vérifiées, on a

$$\left(\frac{k'}{k}\right)^q > \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \frac{1-\epsilon}{1-\epsilon}\right)^{p+q}$$
 ou  $\frac{q}{p+q} \log \frac{k'}{k} > \log \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}\right)$ 

el

$$\sqrt[p-q]{a_{p,q} k''^q} > \lambda'(1-\varepsilon) \left(\frac{k''}{k'}\right)^{\frac{q}{p-q}} > \lambda'(1-\varepsilon) \left(\frac{k''}{k'}\right)^{\frac{1}{\log \frac{k}{k}} \log \left(\frac{\lambda'}{j} \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}\right)}.$$

» Donc

$$\lambda'' \geq \lambda' \left(\frac{k''}{k'}\right)^{\frac{1}{\log \frac{k}{k}}} \log \frac{\lambda'}{\lambda}$$

relation qui peut s'écrire

» Si X'Y', X''Y'' sont deux systèmes de rayons associés tels que  $X'' \subseteq X'$ ,  $Y'' \supseteq Y'$  et XY un troisième système quelconque, on a

Si log X, log Y sont les coordonnées d'un point M mobile, cette inégalité détermine trois droites qui limitent des régions où le point M ne peut pas se trouver. Si X" — X' et Y" — Y' tendent vers o, on voit que le point M décrit une courbe convexe, tout entière située du même côté de la tangente que les parties des axes à l'infini dans le sens négatif.

\* En particular, as X' = X'' or Y' < Y'', on a temperor X = X' larsque Y < Y''.

En farsant varier a entre o et 1, on a une série de droites dont l'enveloppe donne les systèmes de rayons associés. Cette enveloppe peut comprendre des courbes et des portions de droites. Dans ce dernier cas, il y a une infinité de systèmes liés par une relation de la forme X°Y¹ ° C, où X varis entre deux limites déterminées. En généralisant les méthodes de recherche des points singuliers pour les séries simples, on arrive, dans ce cas, au théorème suivant :

" In la série a des rayons de convergence liés par la relation X'Y'" (;, on X' < X - X", soit X, Y, l'un de ces systèmes; si le point œ - X, e<sup>od</sup>, y - Y, e<sup>od</sup> n'est pas singulier, le point d'arguments con n'est singulier sur aucun de ces systèmes. De soite que les points singuliers situés sur ces enconférences de convergence ont les mêmes arguments.

where  $x \in X$  reste constant, lorsque Y = Y', if y a un point x := X' e<sup>nd</sup> singular quel que soit  $y \in Y'$   $|a_{p,q}\rangle$ , tend vers x, saif pour des suites telles que  $\frac{q}{p+q}$  tende vers x, x reste constant quel que soit Y. Si cela n'a par heu, x peut tendre vers x et l'on peut distinguer trois vas i

\*  $Y'' \subseteq A$  a partir d'une valeur de X, Y = Y' reste constant, il y a un point  $y = Y' e^{int}$  singulier quel que soit ws

5 2' Lourque X tend vers  $\alpha$ , it Y tend vers une limite finic Y', if y a un point singulier x = 0,  $y = Y' d^{nt}$ , mais x = 0; y n'est pas singulier forsque |y| < Y':

" So Y augmente indéfiniment lorsque X tend vers  $\alpha$ ,  $\alpha = \alpha$ ; y n'est jamus singulier lorsque y est fim, mais le point  $\alpha = \alpha$ ,  $\gamma = \alpha$ , est singulier.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. Sur la représentation exponentielle générale et quelques unes de ses applications. Note de M. L. DESAINT, présentée par M. H. Poincaré.

" On connaît la représentation d'une fonction périodique par une somme d'exponentielles à l'intérieur d'un rectangle.

» On sait aussi que, dans un grand nombre de problèmes dont la solution se rattache à l'intégration d'équations différentielles et fonctionnelles, on suppose *vossible a priori* la représentation d'une intégrale sous la forme d'intégrale définie

$$y = \int_{\alpha}^{\beta} v(z) e^{zx} dz,$$

se présentant comme somme (non dénombrable cette fois) d'exponentíclies. M. Poincaré, en reprenant cette méthode due à Laplace, a pu donner la solution d'une équation linéaire à coefficients algébriques entiers.

De plus, les questions de calcul fonctionnel distributif se rattachent intimement à la représentation exponentielle.

» Voici tout d'abord la généralisation de la proposition sur le développement d'une fonction périodique :

" Toute fonction holomorphe à l'intérieur d'un rectangle s'y développe toujours en une série d'exponentielles.

» Cette proposition se complète d'ailleurs par la suivante :

» Une fonction holomorphe dans une aire limitée par un contour convexe est toujours représentable dans cette aire par une somme d'exponentielles.

" Dans ce dernier énoncé, la somme d'exponentielles n'est pas dénombrable; c'est une intégrale double qu'on peut ramener à une intégrale simple, en prenant un contour polygonal convexe comme contour de l'aire du développement; celui-ci se présente sous cette forme

$$f(x) := \sum_{t=1}^{k} \int_{-\infty}^{\infty} f_k(t) e^{\alpha_k x t} dt,$$

ak étant une constante.

- » Les deux propositions générales qui précèdent s'étendent d'ailleurs immédiatement aux fonctions de plusieurs variables holomorphes sur une surface formée par des aires convexes dans le plan des variables respectives.
- » Applications. La résolution des équations différentielles linéaires et des équations fonctionnelles, dans beaucoup de cas, est aisée par l'application des théorèmes précédents. Le calcul de généralisation de M. Oltramare y trouve sa justification dans des circonstances générales; certains résultats de M. Pincherle sur les opérations distributives sont rendus intuitifs.
- » Dans un autre ordre d'idées, l'application de la représentation exponentielle à la recherche des points singuliers de fonctions définies par une série de Taylor est des plus fécondes. L'emploi de cette représentation m'a permis d'arriver aux résultats exposés dans ma Note du 6 mai 1901. Voici deux nouvelles propositions:
  - » Soit f(x, y) une fonction de deux variables donnée par la série

$$f(x,y) = \sum \Lambda(n,m) x^n y^m,$$

valable à l'intérieur et sur les cercles de rayon un de leur plan. Si

ne devient infinie pour des valeurs infiniment grandes de la variable que si l'une au moins des variables s'éloigne à l'infini suivant une direction comprise, pour u dans un certain angle  $A < \pi$ , et pour v dans un angle  $A' < \pi$ ; si, de plus,  $\theta$  est l'angle de l'un des côtés de  $A(o < \theta < \pi)$  avec la partie positive de l'axe des quantités réelles,  $\theta'$  étant l'angle analogue pour A', la fonction f(x, y), définie par

$$f(x,y) = \sum A(n,m) x^n y^m,$$

a ses points singuliers sur les spirales

$$1-xe^{ue^{-i\left(\frac{\pi}{2}+\theta\right)}}=0$$
,  $1-ye^{pe^{-i\left(\frac{\pi}{2}+\theta\right)}}=0$ ,

situées respectivement sur le plan des x et le plan des y.

- » Plus généralement :
- » Soit

$$f(x,y) = \Sigma \Lambda(m,n) x^m y^n$$

une série de Taylor valable à l'intérieur et sur le cercle de rayon un de chaque plan. Si la fonction

 $\mathbf{A}(u,v)$ 

est holomorphe pour les grandes valeurs de u et v dans un angle non nul de leur plan respectif contenant l'axe des quantités réelles positives, on peut toujours prolonger f(x,y) au delà de ses deux cercles associés de rayon un; chaque cercle peut être remplacé par un contour qui lui est extérieur et formé de deux arcs de spirale logarithmique partant chacun du point x = 1 (ou y = 1) du cercle de rayon un correspondant.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — Sur les fonctions de variables complexes.

Note de M. D. Pompéiu, présentée par M. H. Poincaré.

« Je résume, dans cette Note, les principaux résultats contenus dans un Mémoire « Sur la continuité des fonctions de variables complexes et sur le .» prolongement analytique », qui doit paraître prochainement.

» I. La démonstration classique de la formule de Cauchy

$$f(z) = \frac{1}{2i\pi} \int_{C} \frac{f(z)}{z - x} dz$$

fournit le premier exemple du fait analytique suivant : sous certaines conditions, une fonction de variable complexe ne peut être continue sans être, en même temps, monogène.

» M. Goursat a montré, d'autre part, dans un Mémoire des *Transactions* of the american Math. Society, 1900, que la condition de monogénéité suffit pour établir toute la théorie de Cauchy.

» Le fait analytique signalé permet donc d'énoncer la proposition suivante :

» Dans la définition d'une fonction analytique, d'après Cauchy, on peut remplacer, sur certains ensembles de points, la condition de monogénéité par la condition de continuité.

» II. Il y a lieu, maintenant, de mettre en évidence des cas précis où cette proposition reste vraie.

» Les premiers résultats, quelques-uns déjà connus et que nous avons retrouvés par d'autres voies, peuvent être résumés dans l'énoncé suivant:

- » Soit f(x) une fonction de variable complexe définie dans un domaine D; on suppose :
  - » 1° Que cette fonction est continue dans D;
- » 2° Qu'elle est monogène dans D, sauf peut-être pour certains points  $\xi$  (intérieurs à D).
- » Si les points  $\xi$  forment dans D un ensemble réductible de points ou de lignes rectifiables, la fonction f(x) est monogène aussi aux points  $\xi$  et, par suite, est holomorphe dans le domaine D tout entier. (Il est sous-entendu, dans cet énoncé, que les points intérieurs du domaine D forment un ensemble d'un seul tenant.)
- " III. J'ai étendu ce théorème à certaines catégories de lignes continues non rectifiables," mais on conçoit tout de suite qu'il est impossible de laisser, dans l'énoncé précédent, au mot *ligne* le sens général qu'il comporte : les lignes continues de M. Peano peuvent remplir des domaines, et avec de telles lignes la proposition précédente est manifestement inexacte.
- » Si les points  $\xi$  forment dans D un ensemble parfait purement ponctuel, la proposition est vraie. Il n'en est pas de même s'il s'agit d'un ensemble parfait quelconque (à deux dimensions et non dense).
- » On peut construire, en effet, une fonction de variable complexe z(x), ayant les propriétés suivantes :
  - » 1° Elle est continue dans le domaine D où elle se trouve définie;
- » 2° Dans toute portion de D on peut trouver une région assez petite dans laquelle z(x) est holomorphe;
  - » 3° z(x) n'est pas analytique dans le domaine D tout entier.
- » IV. Il est inutile d'insister sur le rapport immédiat qu'il y a entre les généralités qui précèdent et la théorie du prolongement analytique; nous n'insisterons pas non plus ici sur les applications que ces généralités trouvent dans la même théorie, qu'il s'agisse du prolongement au sens usuel du mot ou du prolongement généralisé, d'après les idées de MM. Borel et Fabry.
  - » Rappelons seulement ce théorème fondamental:
- » Deux fonctions analytiques holomorphes dans un domaine D, sur la frontière duquel elles prennent la même suite (continue ou discontinue) de valeurs, coïncident dans D.
- V. On sait que le caractère essentiel d'une fonction analytique est une sorte de solidarité entre les valeurs de cette fonction, dans le domaine où elle se trouve définie. L'intégrale de Cauchy met, justement, en évidence ce caractère essentiel dont le prolongement analytique n'en est que la traduction arithmétique.

» D'après cela, généraliser le prolongement analytique revient à « introduire dans le calcul des expressions analytiques dont les valeurs, en des régions diverses de convergence, soient liées simplement entre elles ». Dans cet ordre d'idées j'ai étudié les séries de la forme

$$\Sigma \Lambda_n e^{\frac{\alpha_n}{x-a_n}}$$

où les  $a_n$  sont des points distribués, d'après une loi arbitraire, dans une ou plusieurs couronnes ayant l'origine pour centre, la série  $\Sigma |A_n|$  étant convergente.

» La fonction de variable complexe définie par la série (1), dans ses diverses régions de convergence, rentre dans la catégorie des fonctions analytiques généralisées d'après les définitions de MM. Borel et Fabry.

» Certaines propriétés générales des séries (1) les rapprochent des séries de fractions simples étudiées par M. Borel; toutefois les séries (1) présentent des propriétés nouvelles et importantes que j'étudie en détail, dans le Mémoire cité au début de cette Note. »

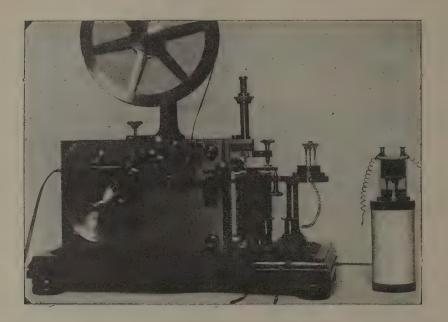
## ÉLECTRICITÉ. — Récepteur de télégraphie sans fil. Note de M. ÉDOUARD BRANLY.

"Jusqu'ici tout récepteur de télégraphie sans fil fonctionne avec un radioconducteur. Pour recevoir une dépêche inscrite, on fait usage de l'enregistreur Morse, et le radioconducteur qu'on lui associe est constamment un tube de limaille. Le choix du tube à limaille s'explique par la facilité de sa construction; mais la multiplicité des contacts, les modifications que la frappe apporte aux surfaces en présence, en rendent parfois le jeu variable. Ayant eu l'occasion de rencontrer de l'inconstance dans les meilleurs tubes à limaille, quelle que fût leur origine, j'ai cherché un radioconducteur plus régulier.

» En faisant usage du contact métal oxydé-métal poli (†), j'ai obtenu un radioconducteur joignant à la régularité une sensibilité supérieure à celle des tubes à limaille utilisables avec le Morse. Chemin faisant, j'ai supprimé le frappeur indépendant, augmenté la vitesse d'inscription et établi un récepteur simple plus avantageux que les récepteurs en usage.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, séance du 10 février 1902.

» Radioconducteur. — C'est un trépied formé d'un disque circulaire sur lequel sont implantées trois tiges verticales à pointes mousses oxydées. Ces pointes, qui sont actuellement en acier trempé, bien poli, puis oxydé à une température fixe, reposent librement sur un disque en acier poli. Le degré d'oxydation des pointes (1) et le poli



du disque jouent le rôle essentiel. En séparant du disque deux pointes à la fois par du papier, on peut s'assurer que les trois contacts sont identiques. La légère couche d'oxyde se conserve intacte pendant plusieurs mois.

- » Premier circuit. Un élément d'un demi-volt est relié par l'un de ses pôles à la vis supérieure du butoir du Morse; le courant traverse cette vis, passe par une lamelle de platine soudée à la palette mobile, se rend au relais (relais Claude), puis à une résistance variable et au disque d'acier. Le courant traverse les contacts métal polimétal oxydé et retourne à la pile.
- » Second circuit. C'est le circuit dont le courant est déclenché par le relais. Il comprend un élément de pile ou un accumulateur, les contacts fermés par le jeu du relais et les bobines du Morse.
  - » Une étincelle ayant éclaté au poste transmetteur, le premier circuit se

<sup>(1)</sup> En réglant la température de l'étuve, on dirige à volonté l'oxydation des pointes, ce qui permet d'obtenir sûrement la sensibilité cherchée.

ferme par le contact métal oxydé-métal poli, qui devient conducteur; le second circuit se ferme par le jeu du relais. La palette du Morse étant attirée, le circuit s'ouvre entre la vis supérieure du butoir et le platine soudé sur la palette; la palette continue son mouvement par sa vitesse acquise, frappe la vis inférieure du butoir et par ce choc (qui peut être très faible) opère le retour du trépied. Quand le ressort antagoniste du Morse a réappliqué la palette contre la vis supérieure du butoir, une nouvelle étincelle peut agir. La faiblesse du choc permet de réduire la course de la palette du Morse en rapprochant les deux vis du butoir et d'augmenter la vitesse de transmission.

» Le radioconducteur est soustrait à l'influence des étincelles du transmetteur de son propre poste par l'attraction d'un électro-aimant auxiliaire qui sert à soulever très légèrement le trépied pendant que le poste effectue à son tour des transmissions. Ce dispositif est figuré à part sur un support cylindrique indépendant. »

ÉLECTRICITÉ. — Sur la décharge électrique dans la flamme. Note de M. Jules Semenov, présentée par M. Lippmann.

« On sait que la variation de la pression, au sein d'un gaz, exerce une influence sur le caractère de la décharge électrique. Cela étant, il m'a paru intéressant d'étudier l'influence, sur la décharge, d'autres facteurs que la pression. A ce point de vue, l'étude de la décharge électrique dans la flamme du gaz présente un grand intérêt.

» Je fais passer la décharge d'une bobine d'induction entre un bec de gaz et une pointe métallique, ou entre deux becs de gaz. Avec deux becs de Bunsen ordinaires, donnant des flammes de 10<sup>cm</sup> environ de hauteur, on voit jaillir des étincelles entre les deux flammes.

» L'étincelle part de l'orifice du bec relié au pôle positif de la bobine, suit la gaine extérieure obscure de la flamme, puis en sort, un peu au-dessus du sommet du cône intérieur, dans la direction normale à la flamme négative, pour s'arrêter à une distance de plus de 1<sup>cm</sup> environ de la partie visible de cette flamme. La dissymétrie des pôles est toujours très nette, quel que soit le sens du courant primaire.

» L'étincelle reprend son aspect habituel seulement à la sortie de la flamme positive. Dans la flamme même, l'étincelle se traduit par un point brillant sur l'orifice du bec et par un plus grand éclat de la région comprise entre ce point brillant et le point où l'étincelle sort de la flamme. La lueur

de cette région rappelle l'état lumineux d'un tube Geissler, à vide peu avancé.

- » Comme le courant gazeux du bec Bunsen est très fort, il est plus avantageux d'opérer avec des flammes petites. Je me suis servi, à cet effet, de petits tubes en cuivre de omm, 5 de diamètre intérieur, qui donnent des flammes fines dont on peut faire varier la hauteur de 1 mm à plusieurs centimètres. En faisant passer la décharge d'une bobine d'induction entre une flamme pareille et une pointe placée au-dessus d'elle, j'ai pu constater les faits suivants:
- » 1. La décharge passe par la gaine extérieure obscure de la flamme en la rendant lumineuse. Si la flamme est très petite, toute la gaine s'illumine et forme autour de la flamme une véritable enveloppe bleu violacé. Cette enveloppe monte jusqu'à la pointe et atteint des dimensions très considérables par rapport à la flamme. Lorsque, peu à peu, on augmente la flamme, l'enveloppe lumineuse diminue et s'amincit; quand le sommet de la flamme vient à dépasser l'électrode opposée, la partie de la flamme située au-dessus de cette électrode se trouve complètement dépourvue de sa gaine extérieure. Il en résulte une combustion incomplète du charbon qui se dépose en abondance sur le côté supérieur de l'électrode.
- » 2. Pendant la décharge, la pointe s'échauffe très fortement quand elle fait office de pôle négatif; elle s'échauffe sensiblement moins lorsqu'elle est reliée au pôle positif de la bobine.
- » 3. Du pôle positif au pôle négatif il se fait un transport de particules matérielles, arrachées de l'électrode même ou du milieu environnant. Mais il n'y a pas de transport dans le sens contraire. Fait-on passer la décharge entre une petite flamme et un fil de platine soudé dans du verre, toute l'enveloppe extérieure de la flamme se colore en jaune, quand le fil de platine est positif, mais elle reste incolore si le fil est négatif. Ce flux anodique produit sur la cathode un reflux de particules matérielles, phénomène qui se manifeste par le dédoublement de la flamme. Ce dédoublement se produit d'une façon particulièrement nette lorsque le plan de l'orifice du bec de gaz n'est pas perpendiculaire à son axe, cette disposition rendant fixe le point d'aboutissement du flux anodique. Les deux flammes n'ont pas le même éclat. L'une, plus sombre, donne passage au flux, tandis que l'autre, plus brillante et, en même temps, plus courte, se dirige, sous un certain angle, du côté opposé au flux anodique, paraissant ne prendre aucune part à la décharge.
- ... » Quand le bec est relié au pôle positif de la bobine, la flamme se rac-

courcit et devient très brillante, mais ne se dédouble jamais. Sur l'électrode opposée, le reflux cathodique se manifeste par une répulsion de la flamme, ce qui masque l'attraction entre la flamme et le pôle contraire. On constate ce phénomène en faisant la flamme assez longue (5<sup>cm</sup> à 6<sup>cm</sup>) et en prenant pour pôle opposé une boule métallique, placée tout près de la flamme, au milieu de sa hauteur, sans pourtant la toucher. Quand la boule est pôle positif, la moitié supérieure de la flamme, dépourvue de sa gaine extérieure, vient s'étaler sur le sommet de la boule, y déposant une forte couche de charbon; mais, lorsque la boule est négative, la flamme reste droite, comme si la boule n'exerçait pas d'attraction, laquelle, pourtant, existe. On la met en évidence en poussant la boule jusqu'à la région brillante de la flamme. Dans ce cas, la partie supérieure de la flamme s'étale toujours sur la boule, quel que soit le sens du courant.

- » Conclusions. La décharge électrique dans la flamme, nettement dissymétrique, permet de constater les faits suivants :
  - » 1. Le pôle négatif s'échauffe beaucoup plus que le pôle positif.
- » 2. Du pôle positif vers le pôle négatif, et toujours dans un seul sens, il se fait un véritable transport de particules matérielles qui suivent toutes les sinuosités de l'étincelle.
- » 3. Le pôle négatif est le siège d'un phénomène de reflux de particules matérielles dont la direction paraît indépendante de la position relative des deux pôles.

ÉLECTRICITÉ. — Sur la température de l'arc électrique. Note de M. Cu. Féry, présentée par M. Lippmann.

- « I. C'est M. Violle qui a démontré le premier que la température du cratère de l'arc est indépendante de l'intensité du courant, comme représentant un changement d'état physique (ébullition du carbone); cette remarque donne à la détermination de la température du charbon positif de l'arc une importance assez grande.
- » Ce n'est, on le sait, que par extrapolation de lois physiques bien étudiées qu'on est arrivé à l'évaluation de cette température. M. Violle trouve 3500°, par extrapolation de la loi de variation de la chaleur spécifique du carbone. MM. Wilson et Gray, en extrapolant la courbe représentant le rayonnement de l'oxyde de cuivre, arrivent à 3400° (1). M. Le Chatelier

indique 4100° en étudiant par son pyromètre optique l'emission lumineuse  $(\lambda = 0^{\mu}, 659)$  des corps noirs. M. Wanner, en extrapolant les droites isochromatiques du charbon des lampes, trouve  $3427^{\circ}$  pour les charbons à mèche et  $3577^{\circ}$  pour le charbon de cornue (1).

» J'ai moi-même retrouvé une valeur identique à celle qui a été obtenue

par M. Violle, en appliquant la loi de Stéfan (2).

» II. Il m'a semblé intéressant de contrôler ce résultat par l'emploi d'une autre méthode; je me suis servi des formules récemment indiquées comme représentant l'allure du rayonnement en lumière monochromatique.

» Ces formules sont des exponentielles; j'ai choisi celle de Wien :  $I_0 = C\lambda^{-5}e^{-\frac{c\lambda}{\theta}}$ . Les différentes lois proposées ne différent d'ailleurs que

pour de très grandes valeurs de la longueur d'onde.

- » Au point de vue expérimental, le pyromètre optique de M. Le Chatelier semble tout indiqué, mais il devient peu commode lorsque les écarts de température sont grands. Il est nécessaire, on le sait, dans cet appareil où l'équilibre photométrique est obtenu par une lentille à œil-de-chat, d'interposer des verres absorbants devant la source lumineuse lorsque le rayonnement de celle-ci devient trop considérable.
- » Pour éviter la répétition de cette manœuvre, qui introduit des causes d'erreur qui se totalisent, je ramène l'équilibre photométrique au moyen d'un prisme de verre absorbant très aigu.
- » La loi de l'absorption étant elle-même une exponentielle  $I = I_0 e^{-\pi x}$ , il est facile de voir que, au moment de l'équilibre photométrique, on a

$$Kx = \frac{B}{\theta} + C.$$

- » Les constantes K, B et C sont fonction de la longueur d'onde, de l'angle du prisme et de la nature du verre employé.
- » En d'autres termes, l'épaisseur x du prisme, proportionnelle à son déplacement, est aussi proportionnelle à l'inverse de la température absolue du corps supposé noir qu'on étudie.
- » Cette relation a été vérifiée pour deux longueurs d'onde : rouge  $\lambda = 659$  et verte  $\lambda = 562$  (3), données par des verres convenables.

(2) Comptes rendus, 28 avril 1902.

<sup>(1)</sup> Annales de Chimie et de Physique, t. II, 1900, p. 156.

<sup>(°)</sup> Le verre vert employé est à base d'urane; il laisse passer les trois bandes étroites suivantes sous l'épaisseur de rem employée dans ces expériences : rouge, ο +,726

» Voici les résultats provenant de la comparaison de ce pyromètre à absorption avec un couple platine-platine rhodié, placé dans un four à résistance de platine (¹):

Verr	e rouge.	Verre vert.				
- θ (couple).	θ (pyromètre).	θ (couple).	θ (pyromètre).			
9	, 0 ,	0 7.	' ó •			
1100	. 1098	1270	1272			
1130	1137	1340	1335			
1180	1169	1410	1415			
1230	\· 1227 ·	1470	1462			
1290	1288	1500	1512			
т400	1397	»	»			
1460	1457	» ·	<b>»</b> ·			
1500	1507	» »	» .			

» Il résulte de ces mesures que la loi de Wien est vérifiée dans ces limites; la température absolue est donnée, en lumière rouge, par la formule

$$\theta = \frac{10000 \times 17.80}{134.7 - d},$$

d étant le déplacement en millimètres donné au prisme, et en lumière verte par

$$\theta = \frac{10000 \times 11.71}{77.8 - d}.$$

» Les déplacements obtenus par l'arc ont été de 91 mm en lumière rouge et 49 mm en lumière verte, ce qui conduirait à 3867° dans le premier cas et 3897° dans le second.

» J'ai pensé d'abord que cette divergence avec la valeur 3490° donnée par la loi de Stéfan pouvait provenir des impuretés des charbons de la lampe que j'employais.

» De nouvelles mesures ont donc été faites tant en chaleur qu'en

à o\(\text{o}\),680; jaune vert, o\(\text{P}\),572 à o\(\text{P}\),555; et verte o\(\text{P}\),525 à o\(\text{P}\),512. L'adjonction d'un verre vert ordinaire supprime la bande rouge et atténue beaucoup la dernière bande verte. On peut admettre que la mesure porte sur o\(\text{P}\),562.

<sup>(</sup>¹) La matière réfractaire de ce four est du corindon artificiel aggloméré par un silicate alcalin très étendu. Cette matière a les avantages suivants : elle résiste très bien aux températures élevées, se comporte par elle-même déjà comme un corps noir, et n'attaque pas le platine comme les terres riches en silice.

lumière avec des charbons graphitiques très purs; elles ont donné les mêmes résultats.

» Si l'on rapproche ces nombres de celui qui a été obtenu par M. Le Chatelier, 4100°, également plus élevé, il semble que le charbon ne se comporte plus, à son point d'ébullition, comme un corps parfaitement noir, pour lequel seulement ces formules sont applicables. »

# PHYSIQUE BIOLOGIQUE. — Champs de force de diffusion bipolaires. Note de M. S. Leduc, présentée par M. d'Arsonval.

- « Dans une Note antérieure (Comptes rendus, 17 février 1902), nous avons indiqué comment on pouvait appliquer la notion et le mode de représentation des champs de force aux phénomènes qui se passent dans les liquides, et comment on pouvait photographier le spectre d'un champ de force monopolaire de diffusion.
- » Nous présentons aujourd'hui l'étude des champs de force de diffusion bipolaires.
- » Définition. Si, dans une solution I, on introduit une goutte d'une solution Il de la même substance, mais ayant une concentration moléculaire ou tension osmotique plus ou moins grande que celle de la solution I, cette goutte est le foyer ou pôle d'un champ de force; la substance dissoute s'éloigne de la goutte ayant une tension osmotique plus forte que celle du milieu dans lequel elle se trouve; nous l'appelons pôle +; la substance dissoute se dirige, au contraire, vers la goutte ayant une tension osmotique plus faible que celle du milieu; cette goutte est un pôle —.
- » Production et photographie des spectres des champs de force de diffusion. Sur une plaque de verre on verse une solution concentrée quelconque n'agissant pas chimiquement sur le sang; au milieu du cercle formé par le liquide, on dépose une goutte de sang défibriné: on a un pôle négatif de diffusion; la substance dissoute pénètre dans la goutte de sang, l'eau en sort, les globules rouges sont entraînés par l'eau seule, jamais par la substance dissoute dont les courants les écartent; ils dessinent autour de la goutte un cercle grandissant de lignes rayonnantes, donnant un spectre de diffusion parfaitement régulier. Deux gouttes de sang, placées à 2cm ou 3cm l'une de l'autre, forment deux pôles négatifs; on constate que leurs lignes de force se repoussent, et l'on a un spectre identique à celui de deux pôles magnétiques du même nom.
- » Sur la solution concentrée on répand du sang dilué dans une solution isotonique, puis on place, à 2<sup>cm</sup> ou 3<sup>cm</sup> de distance, deux fragments de substance soluble, sucre, sel, etc.; on a ainsi deux pôles de diffusion positifs, et l'on constate que leurs lignes de force se repoussent.
  - » Dans la solution concentrée répandue sur la plaque de verre on place, à 2cm ou 3cm

de distance, un fragment de substance soluble et une goutte de sang; on a alors deux pôles de diffusion de signe contraire, et l'on constate que les lignes de force les unissent en traînées fusiformes, allant d'un pôle à l'autre, comme dans le spectre de deux pôles magnétiques de noms contraires.

- » En résumé, les spectres de diffusion ont le même aspect et les mêmes caractères que les spectres magnétiques ou électriques.
- » A l'aide d'un appareil à projection horizontal, on peut montrer sur l'écran la formation de ces différents spectres. On peut photographier les spectres soit directement, soit sur l'écran.
- » Les cercles grandissant de diffusion, produits par des pôles de même nom, lorsqu'ils se rencontrent, se séparent par des droites circonscrivant des polygones; il en résulte l'aspect d'une coupe cellulaire que l'on peut voir se former sur l'écran. Il est évident que des sphères de diffusion grandissant les unes près des autres produisent des polyèdres dont l'ensemble représente une structure cellulaire.
- » Ces expériences montrent que les figures de la karyokinèse peuvent être des spectres de diffusion.
- » L'agglutination des globules rouges en suspension peut résulter de simples différences de pression osmotique; les globules, entraînés par l'eau, se groupant autour des points de forte pression. »

SPECTROSCOPIE. — Sur les modifications apportées par la self-induction à quelques spectres de dissociation. Note de M. A. de Gramont, présentée par M. G. Lippmann.

- « Dans une Note récente (†), j'ai étudié l'action d'une self-induction sur les spectres d'étincelle de l'hydrogène, de l'air, du soufre, du sélénium, du tellure et du phosphore, libres ou combinés. En continuant l'usage du même dispositif expérimental, j'ai obtenu les résultats suivants:
- » L'arsenic, pour une self de 0<sup>h</sup>,01014, donne encore ses principales raies dans l'orangé et dans le vert, tandis que pour 0<sup>h</sup>,0225, même avec 6 jarres, il ne donne plus que 6110 et 6024 très faiblement, dans l'orangé (où d'autres raies ordinairement plus fortes, telles que 6170 et 6078, ont disparu), et les raies vertes, beaucoup plus visibles: 5651, 5558, 5498, 5330, 5231, 5105, 4984.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, 5 mai 1902, p. 1048.

- » Dans les mêmes conditions (o¹, 0225), l'antimoine est surtout reconnaissable par ses raies orangées: 6129, 6078, 6052, 6004, 5909, qui sont plus fortes que les vertes: 5638, 5568, 5464, 5380, très bien visibles cependant. L'analyse spectrale directe de l'allemontite (SbAs³) m'a permis d'observer simultanément les raies de ces deux métalloïdes, dont j'ai étudié en outre les modifications spectrales dans les minéraux ou dans les sels fondus. Il est facile de s'assurer ainsi que l'antimoine est moins affaibli dans l'étincelle oscillante que l'arsenic. J'ai constaté, en faisant usage d'un réseau plan de Rowland et d'objectifs quartz-calcite, que les raies suivantes de l'antimoine résistaient bien à la self-induction et pouvaient être photographiées dans les minéraux: 3723, 3638 (¹), et surtout le doublet (3267, 3232) (²), puis 3030, 2878, 2790.
- » Avec le graphite de Sibérie, ou bien le carbonate de sodium fondu, et même avec la forte condensation de 6 jarres, le spectre du carbone disparaît très rapidement par de faibles self-inductions : pour o^h,00002 toutes les raies, sauf la rouge  $C_{\alpha}$  (6579), sont déjà très affaiblies, et disparaissent presque complètement pour o^h,00006, même la ligne indigo  $C_{\beta}$  (4267), la plus forte de toutes dans l'étincelle condensée non oscillante.  $C_{\alpha}$  est plus persistante, et encore faiblement visible pour o^h,00156; elle a totalement disparu pour o^h,00350.
- » Le spectre du silicium, tiré soit du silicate de sodium fondu, soit du silicium libre, peut être divisé en deux séries de raies se comportant d'une façon toute différente l'une de l'autre.
- » Les deux doublets :  $Si_{\alpha}$  (6370, 6342) du rouge, et  $Si_{\gamma}$  (5060, 5046) du vert, se voient encore, faibles mais très nets, avec  $o^h,o225o$  et le silicium libre, ou  $o^h,o035o$  dans le silicate fondu; si la fusion est bien complète, elles persistent avec une plus forte self. Les autres groupes de raies disparaissent au contraire très vite;  $Si_{\beta}$  (5979, 5960) de l'orangé, à peine visible avec  $o^h,o0023$ , est éliminé par  $o^h,o0115$ , tandis que le doublet violet, ordinairement confondu en une forte bande diffuse,  $Si_{\epsilon}$  (4130), est très faible avec  $o^h,o0006$  et disparaît avec  $o^h,o0023$ .
- » L'examen spectral direct de l'argyrodite (3 Ag<sup>2</sup>S, Ge S<sup>2</sup>) m'a permis de constater que les deux raies capitales du germanium, Ge<sub>α</sub> (6020) de l'orangé et Ge<sub>β</sub> (5892) du jaune, qui d'ailleurs disparaissent quand on supprime le condensateur, diminuent rapidement d'intensité avec la self-induction : brillantes encore pour o<sup>h</sup>,00006, elles sont à peu près invisibles pour o<sup>h</sup>,00023. Il m'a paru en être de même pour les raies ultraviolettes, beaucoup moins caractéristiques d'ailleurs.
- » Le thallium, au contraire, même avec ma self maximum oh,0225, a été décelé par sa belle raie verte 5351 dans la lorandite (Tl<sup>2</sup>S,As<sup>2</sup>S<sup>3</sup>), ou le réalgar accompagnant celle-ci, et même à l'état de traces dans du sélénium libre.
- » En opérant sur les sels fondus, le spectre du sodium n'a pas paru modifié par l'introduction de la self et a montré ses lignes habituelles de l'étincelle condensée, avec le renversement des raies D, dû à l'absorption de la flamme chargée de vapeurs de sodium, s'exerçant sur le spectre électrique d'émission du sel sodique fondu.

<sup>(1)</sup> Déjà obtenues par M. Hemsalech.

<sup>(2)</sup> Qu'il faut se garder de confondre, dans les minéraux, avec le doublet du cuivre (3274, 3248), d'intensité et de position voisines.

» Sans tirer des conclusions générales de ces recherches, entreprises surtout au point de vue analytique, je ferai observer que ces résultats, obtenus avec les métalloïdes, confirment les conclusions et les classifications de raies fondées par M. Hemsalech sur son étude des métaux. Pour le carbone et le silicium notamment, les raies qui disparaissent très rapidement par l'action de la self, C<sub>6</sub> et Si<sub>6</sub>, sont parmi les plus vives de leurs spectres. Il semblerait donc bien que, dans les vapeurs qui constituent l'auréole produite par la décharge oscillante, certains systèmes de raies d'un même corps correspondraient à des parties dissemblables, de conductibilités différentes ou, si l'on préfère, de plus ou moins facile transmission de la décharge. Ces vues, d'ailleurs, ne me sont pas personnelles et découlent aussi bien des recherches de MM. Schuster et Hemsalech que de celles de M. Zeemann, de M. Preston, de MM. Humphreys et Mohler, etc. - Je me permettrai de rappeler, en terminant, combien les idées neuves que la spectroscopie nous apporte sur la constitution de la matière sont magistralement exposées dans le récent Ouvrage de Sir Norman Lockyer, intitulé: Inorganic Evolution (1). »

PHOTOGRAPHIE. — Emploi de l'urine pour le développement de la plaque photographique. Note de M. R.-A. Reiss, présentée par M. Lippmann. (Extrait.)

« L'image latente d'une plaque photographique, soumise à l'action d'une urine fraîchement éliminée, n'est pas développée; mais, si l'urine est rendue alcaline par addition d'une solution de carbonate de potassium, on constate que l'image apparaît rapidement, sans toutefois pouvoir atteindre le degré de densité nécessaire pour l'obtention d'un bon positif. Malgré une action prolongée du révélateur à l'urine, le dessin reste faible. La couleur de l'argent réduit est jaunâtre. Le cliché ainsi obtenu peut être renforcé soit par le bichlorure de mercure, soit par l'urane. Le fixage des clichés développés à l'urine se fait comme d'habitude dans une solution d'hyposulfite de sodium. Il est à remarquer que l'addition de carbonate de potassium à l'urine provoque un dégagement d'ammoniaque provenant de la décomposition partielle de l'urée contenue dans l'urine.

<sup>(1)</sup> Londres, 1900.

- » Les urines devenues alcalines par la fermentation à l'air développent l'image latente de la plaque photographique sans addition de carbonate de potassium.
  - » Il est vrai que, dans ce cas, le dessin est très faible.
- » Action de l'urine mélangée avec des révélateurs connus sur le développement de la plaque photographique. Pour contrôler l'action de l'urine mélangée avec un révélateur connu, nous avons exposé une série de plaques, nous les avons coupées et traitées ensuite, une moitié par du révélateur dilué d'eau, l'autre moitié avec du révélateur dilué d'urine. Ledit révélateur se composait de 1¹ d'eau, 1205 de sulfite de sodium, 305 de carbonate de potassium, 305 de carbonate de sodium, 155 d'iconogène, 105 d'hydroquinone. Pour l'emploi, nous avons mélangé 1 partie du révélateur avec 1 partie d'eau ou d'urine. Les deux moitiés ont été développées en même temps. Les plaques servant aux essais étaient des Intensives Mercier. La différence de l'action des deux bains de développement, peu sensible pour les clichés surexposés, se fait sentir de plus en plus avec la diminution du temps de pose. Le bain contenant de l'urine est beaucoup plus énergique que celui contenant de l'eau.
- » Nous avons obtenu des résultats particulièrement remarquables avec le révélateur à l'acide pyrogallique mélangé avec de l'urine fraîchement éliminée. La solution servant à nos essais était formée de 50cm³ d'une solution d'acide pyrogallique à 2 pour 100, 25cm³ d'une solution de carbonate de potassium à 10 pour 100, 8cm³ d'acétonsulfite Bayer.
- » Il nous semblait probable que l'agent actif dans l'urine était l'urée. Pour en avoir la certitude, nous avons extrait de l'urine humaine de l'urée chimiquement pure. A 20°m³ d'une solution à 2 pour 100 de cette urée nous avons ajouté 10°m³ d'une solution de carbonate de potassium. Ce mélange révèle l'image latente de la plaque photographique. C'est donc bien l'urée qui, dans l'urine, agit comme réducteur sur l'image latente.
- » Ces recherches présentent un intérêt théorique et pratique. Nos travaux nous ont montré, en effet, que l'eau utilisée pour diluer nos révélateurs actuels peut être souvent avantageusement remplacée par l'urine, qui, par le fait qu'elle contient une assez grande quantité de l'agent réducteur, l'urée, communique au révélateur plus d'énergie, sans augmenter sensiblement sa tendance au voile. »
- PHYSIQUE. Sur la température du maximum de densité, et sur la conductivité électrique de quelques solutions de bromure et iodure de baryum, et de chlorure, bromure et iodure de calcium. Note de MM. L.-C. DE COPPET et W. MULLER, présentée par M. J. Violle.
- « Les résultats des expériences sont consignés dans le Tableau suivant. Les températures sont celles du thermomètre à hydrogène. Les mesures de conductivité électrique ont été faites par M. W. Müller.

			D.	D			
	m.		Abaissement	$\overline{m}^*$		, k	
	Molécules-	$t_m$ .	de la	Abaissement		$10^3 \frac{K}{m}$ .	Conductivité
Nature	gramme	Température	température	moléculaire	I . \	Conducti-	électrique
et	du corps	du	du	de la	ohm.cm)	vité	moléculaire
poids moléculaire	dissous	maximum	maximum	température	Conductivité	électrique	à la
du	dans	de	au-dessous	du	électrique	moléculaire	température
corps dissous.	1000g d'eau.	densité.	de 3°, 982.	maximum.	à 18°.	à 18°.	$t_m$ .
Bromure		. 0	0	0			
de baryum	0,0403	2,969	1,013	25,14	747	186	127
$BaBr^2 = 297, 3.$	0,1631	-0,304	4,286	26,28	2699	167	109
Iodure			_				
	0,0395	2,827	1,155	29,24	729	186	127
de baryum	0,0962	1,152	2,830	29,42	1610	168	112
Ba $I^2 = 391, 1.$	0,090	.,,,,,,,,	2,000	29,42	1010	100	112
Chlorure	0,0431	3,206	0,776	18,00	761	177	124
de calcium	0,0744	2,645	1,337	17,97	1247	168	121 (40)
CaCl2=111,0.	0,1500	1,234	2,748	18,31	2366	. 158	105
Bromure	, , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	-,	-,,40	20,02	2000	. 100	103
de calcium	0,0406	3,157	0,825	20,42	747	184	125
	0,1268	1,324	2,658	20,93	2136	169	112
$Ca Br^2 = 200, 0.$	,	, ·	,	, 3-		209	**,4
lodure	0,0384	2,980		26 22	22		1.9.
de calcium	·	, 0	1,002	26,09	733	. 191	132
$Ca1^2 = 203, 8.$	0,1166	0,872	3,110	26,63	2021	174	115
- 3 - 1 1							

» L'abaissement moléculaire de la température du maximum de densité est constant ou légèrement croissant. Comme pour les sels alcalins halogénés (¹), il est plus grand pour les iodures que pour les bromures, pour les bromures que pour les chlorures (²). Il est plus grand pour les sels de baryum que pour les sels correspondants de calcium.

» Comme on devait s'y attendre, la conductivité électrique moléculaire est décroissante. »

CHIMIE. — Sur quelques propriétés physiques de l'hydrogène telluré.

Note de MM. DE FORGRAND et FONZES-DIAGON.

« Jusqu'aux recherches de MM. Berthelot et Fabre, l'hydrogène telluré n'avait été obtenu qu'à l'état de traces mélangées avec un grand excès d'hydrogène libre. Ces savants l'ont préparé pur, par l'action de l'acide

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXII, 1901, p. 1218.

<sup>(2)</sup> L'abaissement moléculaire pour le chlorure de calcium est 24° (Comptes rendus, t. CXXV, 1897, p. 533).

C. R., 1902, 142 Semestre. (T. CXXXIV, Nº 21.)

chlorhydrique dilué sur le tellurure de magnésium, dans le but d'en déterminer la chaleur de formation.

- Nous avons utilisé le procédé très général que l'un de nous a fait connaître : action de l'eau ou des acides étendus sur les composés binaires de l'aluminium.
- » Le tellurure d'aluminium était préparé au moyen d'un mélange intime de tellure et d'aluminium, dont on provoquait la combinaison par l'inflammation d'un ruban de magnésium. On obtient ainsi une masse métallique, à cassure d'un gris brillant, qui est du tellurure d'aluminium pur Al<sup>2</sup>Te<sup>3</sup>.
- » Sa décomposition par l'eau à froid donne un gaz ayant l'odeur caractéristique de l'hydrogène telluré, mais il contient toujours beaucoup d'hydrogène, même si l'on évite complètement l'influence de l'air. L'action des acides fournit de meilleurs résultats; parmi les acides, nous avons obtenu la réaction la plus régulière avec une dissolution de l'acide métaphosphorique du commerce employée à froid.
- » Nous avons déterminé les points de fusion et d'ébullition de l'hydrogène telluré et sa densité liquide, de la manière suivante :
- » Le flacon producteur communique avec un tube horizontal rempli d'anhydride phosphorique. Cette partie de l'appareil est reliée par un robinet à un tube en U de faible diamètre, terminé par un tube abducteur. Enfin la portion coudée de ce tube en U porte un petit tube vertical, de 3cm de longueur et 3mm de diamètre, fermé à sa partie inférieure et destiné à loger le gaz liquéfié. Tout l'appareil est en verre soudé, sauf un bouchon de caoutchouc qui joint le flacon producteur au tube à  $P^2O^5$ .
- » L'appareil étant préalablement rempli d'hydrogène pur et sec, et le tube en U plongeant dans du chlorure de méthyle refroidi à 55°, on fait dégager rapidement l'hydrogène telluré. L'excès s'échappe sur la cuve à mercure et une grande partie se solidifie contre les parois du tube en U.
- » On ferme alors le robinet et on laisse remonter très lentement la température du chlorure de méthyle. A 48° nous avons vu la masse solide qui tapissait les parois fondre brusquement et se rassembler en un liquide dans le petit tube soudé de la partie inférieure.
- » Ce liquide est tout à fait incolore, si l'on opère à l'abri de la grande lumière du jour. Il est plus ou moins ombré si l'on fait l'expérience en pleine lumière, la coloration étant due alors à un peu de tellure dissous, provenant de la décomposition du gaz.
- » On lit alors, au moyen d'un cathétomètre, à quelle hauteur se trouve le ménisque supérieur au-dessus de la pointe fermée inférieure du petit tube. Cette lecture doit être répétée plusieurs fois, tandis que la température du bain remonte vers 20°. (Après une série d'expériences, on peut évaluer le volume occupé par le liquide en détachant le petit tube de l'appareil et cherchant quel poids d'eau occupe ce même volume.)
- » On laisse ensuite la température s'élever peu à peu. Jusque vers o°, il ne se produit pas d'ébullition véritable. Il se dégage seulement, à partir de —10°, quelques bulles d'hydrogène que l'on recueille et qui proviennent manifestement de la décom-

position lente du liquide, qui se colore de plus en plus et laisse même déposer du tellure; à 0° l'ébullition devient régulière sous la pression de 760mm.

- » Le gaz total dégagé est alors mesuré avec les corrections habituelles; son volume permet de calculer le poids de l'hydrogène telluré qui a été liquéfié, sans qu'il soit utile de se préoccuper de la proportion d'hydrogène libre (1).
- » Nous avons trouvé ainsi, comme moyenne de trois essais concordants, le nombre 2,57 pour la densité de H<sup>2</sup>Te liquide vers 20°, cette densité ne paraissant pas se modifier beaucoup avec la température.
  - » En résumé, nous avons déterminé les données suivantes :

» Précédemment, nous avions trouvé, par des méthodes analogues :

T	2110,4	pour H2S	et 231°	pour H2Se
T'	187°	>>	209°	>>
D	0,86	))	2,12	>>
$\frac{PM}{D}$	39,53	>>	38,20	>>

» Ainsi, le volume moléculaire 49,75 s'écarte notablement de la valeur presque identique trouvée pour les deux premiers gaz (²), mais il s'écarte bien plus encore de celle que donne l'eau (18,82). En outre, on ne retrouve plus ici les différences assez régulières constatées avec II²S et II²Se pour T et T'. Ainsi

» De même,  $T_4 - T = 19.6$  et  $T'_4 - T' = 22^\circ$  pour  $H^3$  S et  $H^2$  Se, et, ici, nous trouvons  $T_2 - T_4 = 42^\circ$  et  $T'_2 - T'_4 = 16^\circ$ .

<sup>(1)</sup> Au début, l'hydrogène telluré gazeux que l'on recueille est absolument pur. Au bout de 1 heure, le gaz ne contenait plus que 65 pour 100 de H<sup>2</sup>Te. Après 8 heures de séjour dans des cloches sur le mercure ( $t = +18^{\circ}$ ), c'était de l'hydrogène pur. L'action de la lumière et l'élévation de la température activent beaucoup cette décomposition.

<sup>(2)</sup> Les volumes moléculaires des trois corps simples donneraient lieu à la même remarque. On aurait, pour S2, 32; pour Se2, 32,8; et pour Te2, 40,7.

» Les analogies sont donc moins marquées, comme il arrive pour les métalloïdes à poids atomique élevé, bien que les points de fusion et d'ébullition s'élèvent à mesure que les poids atomiques augmentent et que les trois hydrures conservent encore une allure générale assez analogue. »

CHIMIE MINÉRALE. — Préparation et propriétés des chloro-, bromo- et iodosulfobismuthites de cuivre. Note de M. Fernand Ducatte, présentée par M. H. Moissan.

- « Dans une Note précédente (1), nous avons indiqué la formation des chloro-, bromo- et iodosulfobismuthites de plomb, par l'action des chlorure, bromure et iodure de plomb sur le sulfure de bismuth.
- » En suivant la même méthode, nous avons obtenu des produits analogues avec les chlorure, bromure et iodure cuivreux et le sulfure de bismuth. Ici encore, l'élément halogène entre en combinaison pour donner des produits bien cristallisés qui se forment également dans des géodes occupant la partie centrale des culots produits.
- » Comme pour les composés plombiques, les cristaux sont généralement bien isolés et se détachent facilement de la masse.
- » Chlorosulfobismuthite de cuivre 2 Cu²S, Bi²S³, 2 BiSCl. Ce produit se présente en aiguilles brillantes, plates, de  $4^{mm}$  à  $5^{mm}$  de long ou en lamelles cannelées de la même longueur et atteignant quelquefois  $2^{mm}$  de largeur.
- » Il est d'un gris bronzé; sa poudre est gris foncé. Il est insoluble dans l'eau à la température ordinaire.
  - » Sa densité est de 6,78.
- » Il est inaltérable à l'air à la température ordinaire. Pulvérisé et soumis à l'action de l'eau bouillanté, il se décompose et abandonne à ce liquide du chlore à l'état d'acide chlorhydrique.
- » Il se décompose sous l'action des acides minéraux en dégageant de l'hydrogène sulfuré.
- » Chauffé au rouge sombre, il s'oxyde et dégage de l'acide sulfureux et laisse comme résidu des oxydes de cuivre et de bismuth.
  - » L'analyse montre qu'il répond à la formule indiquée

2 Cu2S, Bi2S3, 2BiSCI.

» Bromosulfobismuthite de cuivre 2Cu2S, Bi2S3, 2BiSBr. — On obtient ce

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXIV, p. 1061.

produit en remplaçant le chlorure cuivreux par le bromure cuivreux; il se forme dans les mêmes conditions que le corps précédent.

- » Il se présente en aiguilles plates, brillantes, gris bronzé, de 3<sup>mm</sup> à 4<sup>mm</sup> de long. Elles sont insolubles dans l'eau à froid. Leur densité est de 6,41.
- » Elles sont inaltérables à la température ordinaire. Réduites en poudre et soumises à l'action de l'eau, elles lui abandonnent un peu de brome, même à froid, et davantage à l'ébullition; ce brome est à l'état d'acide bromhydrique.
- » Elles se décomposent sous l'action des acides minéraux avec dégagement d'acide sulfhydrique.
- » Leur poudre, chauffée, s'oxyde et dégage de l'acide sulfureux, puis fond en laissant finalement de l'oxyde de bismuth et de l'oxyde de cuivre.
  - » L'analyse montre qu'il répond à la formule ci-dessus.
  - » Iodosulfobismuthite de cuivre 2 Cu<sup>2</sup>S, Bî<sup>2</sup>S<sup>3</sup>, 2 BiSI. Ce corps prend naisnce dans les mêmes conditions que les composés chlorés et bromés.
- » Il se présente en aiguilles extrêmement fines, rappelant l'iodosulfobismuthite de plomb, ou en lamelles brillantes, de 2<sup>mm</sup> de large environ, gris bronzé, soudées à chaque extrémité aux parois des géodes, et souvent enchevêtrées, agglomérées et difficiles à isoler complètement.
- » Leur poudre est gris foncé et se décompose dans l'eau à la température ordinaire en abandonnant à l'état d'acide iodhydrique de l'iode en assez grande quantité.
- » Ce produit est attaqué par les acides minéraux avec dégagement d'hydrogène sulfuré.
- » Chauffé à l'air, il s'oxyde, dégage de l'acide sulfureux, puis entre en fusion et laisse, un résidu d'oxyde de bismuth et d'oxyde de cuivre.
- » Leur densité est de 6,50. Ce chiffre paraît un peu élevé, mais il est dû au sulfure de bismuth que les lamelles conservent presque toujours en excès, comme le montre l'analyse.
- » Les formules ont été confirmées par la reproduction synthétique que nous avons faite de ces différents corps, en partant des chloro-, bromo- et iodosulfures de bismuth fondus avec un mélange en proportions convenables de sulfure de cuivre et de sulfure de bismuth.
- » Conclusions. La présence de l'élément halogène, en proportion définie, que nous avions constatée dans les produits résultant de l'action des chlorure, bromure et iodure de plomb sur le sulfure de bismuth Bi² S³, n'est donc pas un fait isolé, et l'on obtient des produits de formule analogue avec les chlorure, bromure et iodure cuivreux et le sulfure de bismuth.
  - » La proportion de l'halogène est déterminée par la formule

2 Cu2S, Bi2S3, 2BiSX,

dans laquelle X peut remplacer Cl, Br ou I. »

CHIMIE MINÉRALE. — Sur les cobaltioxalates alcalins. Note de M. Copaux, présentée par M. H. Moissan.

- « Le cobalt, à l'état sesquioxydé, possède une aptitude particulière à s'unir aux radicaux acides, en formant des combinaisons complexes: cobaltioxalates, cobalticyanures, cobaltinitrites, cobaltisulfites. Tous ces corps, ou du moins leurs types principaux, obéissent à la formule générale: Co<sup>2</sup>R<sup>12</sup>M<sup>6</sup>, aq. On ne connaît pas de sels analogues de nickel.
- » Dans l'étude que j'ai entreprise sur les degrés d'oxydation du cobalt, les cobaltioxalates, découverts par Kehrmann (¹) en 1886, mais à peine étudiés, m'ont paru mériter une attention particulière. Les sesquioxydoxalates de fer, aluminium, chrome sont, en effet, connus depuis longtemps et, récemment, M. Wyrouboff (²) a soumis à une revision générale leur composition et leurs propriétés cristallographiques. La comparaison de ces corps avec leurs homologues du cobalt devait suggérer de nouveaux rapprochements entre le cobalt et les métaux à sesquioxydes.
- » Préparation des cobaltioxalates. L'oxalate de protoxyde de cobalt est une poudre cristalline rose, peu soluble dans l'eau et les acides, soluble à chaud dans les oxalates alcalins. La solution rouge ainsi obtenue vire au bleu vert sous l'influence des oxydants : hypochlorites, eau oxygénée, oxygène électrolytique, bioxyde de plomb additionné d'acide acétique.
  - » De tous ces réactifs, le plus avantageux est le dernier, proposé par Sörensen (3):
- » Dissoudre à l'ébullition l'oxalate de cobalt dans un excès suffisant d'oxalate alcalin, refroidir vers 40°, ajouter deux fois la quantité théorique d'oxyde puce, puis l'acide acétique et agiter violemment.
- » Dans le cas des oxalates peu solubles de soude et de lithine, le volume du liquide s'exagère et l'extraction du sel devient difficile.
- » Préparer alors une solution concentrée des acétates, l'additionner d'oxyde puce, puis d'acide oxalique.
- » Purification. La liqueur bleu foncé, filtrée, est évaporée à froid dans le vide ou précipitée par l'alcool et les produits, purifiés par recristallisation.
- » Composition. J'ai ainsi préparé la série suivante, dont les deux premiers et le sixième terme étaient seuls connus jusqu'ici.

<sup>(1)</sup> KEHRMANN, Ber., t. XIX, p. 3101.

<sup>(2)</sup> Wyrouboff, Bull. Soc. Minéral., t. XXIII, 1900, p. 65.

<sup>(8)</sup> Sörensen, Zeit. anorg. Ch., t. XI, p. 1.

					Système
	· Co.	C2 O4.	Métal alcalin.	H2 O.	cristallin (1).
Co <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> (AzH <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> , 6 aq	13,83	61,23	$Az H^4 = 12,41$	12,23	Clinorhombique
Théorie	13,68	61,25	12,53	12,53	
Co <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> K <sup>6</sup> , 7 aq	11,61	52,55	K = 23, 10	12,41	Triclinique
Théorie		52,48	23,26	12,52	
Co <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> Rb <sup>6</sup> , 8 aq	9,34	40,53	Rb = 39,26	11,13	Orthorhombique
Théorie	9,06	40,54	39,34	11,05	
Co <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> Na <sup>6</sup> , 10 aq	12,30	54,72	Na = 14,20	18,61	Clinorhombique
Théorie	12,24	54,77	14,31	18,67	
Co <sup>2</sup> (CO <sup>2</sup> O <sup>4</sup> ) <sup>6</sup> Li <sup>6</sup> , 12 aq	\	58,04	>>	24,30	Triclinique
Théorie	>>	58,39	»	23,88	
Co8(C2O4)24K5Na19, 32 aq	12,50		$ \begin{array}{ccc} K & = 5,05 \\ Na & = 11,66 \end{array} $	15,15	Pseudocubique
Théorie	12,47	55,69	$ \begin{array}{ccc} K & = 5, t4 \\ Na & = t1, 52 \end{array} $	15,18	
·Co <sup>2</sup> (C <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ) <sup>6</sup> Rb <sup>3</sup> Na <sup>3</sup> , 5 aq	11,41	49,94	Rb = $24, 18$ Na = $6, 28$	8,64	Clinorhombique
Théorie		49,75	$ \begin{array}{ccc} \text{Rb} & = 24, 14 \\ \text{Na} & = 6, 50 \end{array} $	8,48	
$\text{Co}^2(\text{C}^2\text{O}^4)^6(\text{Az}\text{H}^4)^3\text{Na}^3,7\text{aq}.$	13,34		$AzH^4 = 5,77$ Na = 7,55	13,97	Clinorhombique
Théorie	13,18	58,99	$AzH^4 = 9,03$ Na = 7,71	14,08	

- » Les nombres relatifs au sel de lithine sont inférieurs aux autres en exactitude, car je n'ai obtenu qu'une fois des cristaux suffisamment propres et volumineux de ce sel très soluble.
- » Mais son isomorphisme complet avec l'aluminoxalate et le chromoxalate de lithium à 12H<sup>2</sup>O, que j'ai spécialement analysés, laisse peu de doute sur sa formule.
  - » Mode analytique. Cobalt. Par électrolyse.
- » La solution aqueuse du sel est additionnée d'un excès d'oxalate d'ammoniaque et électrolysée avec une densité de courant de 0,6 à 0,8 ampère par décimètre carré.
- » Acide oxalique. Titrage au permanganate. Le sel est décomposé par la potasse bouillante; l'oxyde est lavé avec une solution de sulfate de potasse pour éviter le trouble à la filtration et les eaux, acidulées par l'acide sulfurique, titrées à chaud.
- » Alcali. Le potassium et le rubidium sont précipités, à l'état de chloroplatinates, dans la solution chlorhydrique de la matière calcinée.

<sup>(1)</sup> Je tiens à exprimer ici à M. Wyrouboff mes vifs remercîments pour les mesures auxquelles il a bien voulu soumettre mes cristaux; je les publierai ultérieurement en détail.

- » Le sodium est pesé sous forme de sulfate, après élimination du cobalt par le sulfhydrate incolore.
  - » L'ammoniaque est titrée après distillation.
  - » Eau. Calcination en tube clos et absorption par la ponce sulfurique tarée.
- » Certains de ces corps, en particulier le sel de potassium, abandonnent difficilement l'eau qu'ils contiennent. La calcination, exécutée dans un tube de 15cm à 20cm de long, fermé à l'une de ses extrémités, doit être menée progressivement jusqu'au rouge vif, la matière étant seule ou mélangée d'oxyde de cuivre calciné.
- » L'eau du sel ammoniacal a été déterminée par calcination avec l'oxyde de cuivre

et déduction de l'eau produite par combustion de l'ammoniaque.

- » Propriétés générales. Les cobaltioxalates alcalins sont des sels d'un vert opaque et polychroïque, solubles dans l'eau et décomposables par la chaleur, avec départ d'acide carbonique.
- » Leur solution étendue se décompose graduellement à la longue et immédiatement, à chaud, en déposant de l'oxalate rose de protoxyde.
- » Les sels purs, en solution, ne sont pas précipités par le chlorure de calcium.
- » Les alcalis les décomposent immédiatement, mais partiellement, à froid, avec formation d'un précipité brun.
- » Conclusions. 1. Des trois cobaltioxalates, décrits et analysés jusqu'à ce jour, le premier seul a été formulé correctement.
- » 2. Les sels d'ammoniaque, potassium et rubidium, isomorphes entre eux dans la série : fer, aluminium, chrome, diffèrent ici de forme et de composition.
- » Ce fait, singulier en lui-même, constitue, en outre, pour le cobalt une propriété spécifique.
- » 3. Et si l'on examine plus spécialement les sels doubles de sesquioxydes, dont je ne puis reproduire ici la série complète, on s'aperçoit, contre toute attente, qu'à ce point de vue particulier le cobalt s'éloigne du fer pour se ranger auprès du chrome et de l'aluminium. »

# CHIMIE. — Sur la constitution des sels cuivriques ammoniacaux. Action de l'ammoniaque. Note de M. Bouzat.

« J'ai étudié les composés ammoniacaux du cuivre dans le but d'établir leur constitution. On peut, en effet, concevoir ces corps soit comme des sels basiques proprement dits, soit comme les sels de bases complexes. Dans cette dernière hypothèse, la formule du chlorure cuivrique à

2<sup>mol</sup> d'ammoniaque, par exemple, peut être écrite Cu(AzH<sup>3</sup>)<sup>2</sup>Cl<sup>2</sup> pour représenter la constitution de ce corps, ce qui le rend comparable à la base ammoniacomagnésienne signalée précédemment par M. Berthelot (Annales de Chimie et de Physique, 6e série, t. XI, 1887, p. 311). Il est fort intéressant d'examiner ces bases complexes, de déterminer leur chaleur de formation, leur chaleur de neutralisation par les divers acides, et de voir quelles sont les bases simples qu'elles peuvent déplacer de leurs sels. Cette étude paraît d'autant plus utile, que l'étude correspondante a été faite depuis longtemps en Chimie organique et qu'on connaît les modifications apportées par l'introduction, dans la molécule de l'ammoniaque, des divers radicaux organiques composés. Pour cette recherche, le concours entre les déterminations analytiques et les mesures thermochimiques est particulièrement désigné. J'ai soumis à une étude approfondie, à l'aide de ces deux ordres de données, les corps formés par l'addition de l'ammoniaque aux sels cuivriques, les chlorures et les sulfates spécialement, les oxydes correspondants et les sels doubles formés par l'union des sels ammoniacaux aux sels cuivriques. J'ai examiné ces divers groupes de composés dans l'état dissous et dans l'état solide, soit à l'état anhydre, soit à l'état d'hydrates cristallisés.

» Je m'attacherai d'abord à l'étude de l'oxyde de cuivre ammoniacal, en suivant deux voies différentes; d'abord la réaction de l'ammoniaque en dissolution, sur les sels cuivriques dissous dérivés des acides chlorhydrique, sulfurique, acétique; puis, en sens inverse, la réaction de l'oxyde de cuivre ammoniacal dissous sur les mêmes acides.

» D'après les lois connues de la neutralisation, si les composés ammoniacaux du cuivre sont les sels de bases complexes, la différence entre leur chaleur de formation à partir d'un acide et de la base complexe et la chaleur de formation du sel cuivrique correspondant à partir du même acide et de l'hydrate cuivrique doit avoir une valeur sensiblement constante. Or, cette différence est elle-même égale à la chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque avec le sel cuivrique considéré, diminuée d'une quantité constante, la chaleur de formation de la base complexe à partir de l'hydrate cuivrique et de l'ammoniaque. Dans l'hypothèse où je me place, les divers sels cuivriques doivent donc dégager sensiblement la même quantité de chaleur en se combinant à une même quantité d'ammoniaque. Inversement, si cette condition est réalisée, on sera fondé à conclure que les sels cuivriques ammoniacaux doivent être envisagés comme les sels de bases complexes.

Nombre

» Les expériences ont porté sur le chlorure, le sulfate et l'acétate cuivriques. On sait que, quand on verse de l'ammoniaque dans la dissolution d'un sel cuivrique, il se produit d'abord un précipité qui se redissout sous l'influence d'un excès d'ammoniaque. La quantité d'ammoniaque nécessaire pour obtenir la redissolution complète du précipité varie suivant la dilution; à la dilution de 1<sup>mol</sup> de sel ammoniacal dans 8<sup>1</sup>, il faut, avec le chlorure et le sulfate, un peu plus de 4<sup>mol</sup> d'ammoniaque pour 1<sup>mol</sup> de sel cuivrique; avec l'acétate, la liqueur est limpide pour un peu moins de 4<sup>mol</sup> d'ammoniaque. On a eu soin d'opérer toujours dans les mêmes conditions de dilution, 1<sup>mol</sup> de sel cuivrique dans 4<sup>1</sup>, les n<sup>mol</sup> d'ammoniaque ajoutées à cette molécule de sel cuivrique ammoniacal formé dans 8<sup>1</sup>.

Quantités de chaleur dégagées.

de molécules d'ammoniaque ajoutées à 1 <sup>mol</sup> de sel						
cuivrique.	Cu Cl <sup>2</sup> .	Différence.	SO4Cu.	Différence.	(CH <sup>3</sup> CO <sup>2</sup> ) <sup>2</sup> Cu.	Différence.
4	18,05		18,10		.18,65	
		1,45		1,35		. 1,40
5	19,50		19,45		20,05	
		0,7		0,50		0,55
6	20,20		19,95		20,60	
		0,45		0,40		0,40
7	20,65		20,35		21,0	
		0,35		0,35	,	0,30
8	21,0		20,70		21,30	
		$0,25 \times 2$		$0,20 \times 2$		$0,22 \times 2$
10	21,50		21,10		21,75	
		$0,20 \times 2$		$0,20\times 2$		$0,17 \times 2$
12	21,90		21,50		22,10	
, 4,5	18,95		»		, »	
5,5	19,90		))		<b>»</b>	
	0.0					

- » Chacun de ces nombres est le résultat d'au moins deux déterminations présentant entre elles une différence inférieure à o<sup>cal</sup>, 1.
- » Indépendamment de toute hypothèse, ces expériences établissent la loi suivante : la quantité de chaleur dégagée dans la combinaison de l'ammoniaque avec un sel cuivrique dérivé d'un acide fort est la même quel que soit ce sel cuivrique. Cette loi doit très vraisemblablement s'étendre au zinc et à tous les métaux qui donnent, avec l'ammoniaque, des composés analogues aux sels cuivriques ammoniacaux. Interprétée de la façon qui a été indiquée, elle montre que les composés ammoniacaux du cuivre doivent être considérés comme les sels de bases complexes.

» Remarquons d'ailleurs que, en liqueurs étendues,

Cu O préc.  $\pm$  2 HCl dégage...  $\pm$  15,0  $\pm$  SO<sup>4</sup>H<sup>2</sup>...  $\pm$  18,7  $\pm$  2 CH<sup>3</sup> CO<sup>2</sup>H...  $\pm$  12,4 ce qui donne, par l'addition de

tandis que l'union de (2 + n)AzH<sup>3</sup> + 2HCl

» De tels excès suffiraient à montrer qu'il ne s'agit pas de sels basiques ordinaires, mais bien de sels de bases complexes. C'est là le point fondamental. Je me propose d'examiner ultérieurement quelles sont les proportions d'hydrate cuivrique et d'ammoniaque combinées, s'il y a plusieurs bases de ce genre, et jusqu'à quel point elles sont dissociées dans les liqueurs. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur le p.-p.-dinitrohydrazobenzène. Note de MM. P. Freundler et L. Béranger, présentée par M. H. Moissan.

- « La nitration du diacétylhydrazobenzène fournit comme produit principal un dérivé dinitré AzO<sup>2</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.Az.(CO.CH<sup>3</sup>).Az(CO.CH<sup>3</sup>).C<sup>6</sup>H<sup>4</sup>.AzO<sup>2</sup> qui cristallise dans l'acétone en paillettes jaunâtres, fusibles à 186°-187°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther. On obtient [en même temps une petite quantité de p.-p.-dinitro-azobenzène, fusible à 220°.
- » Nous avons cherché à établir la constitution de ce dérivé dinitré en le transformant par saponification en dinitrohydrazobenzène.
- p Divers auteurs, notamment M. Willgerodt ('), M. Werner (2) et M. Rassow (3), ont préparé un p.-dinitrohydrazobenzène en réduisant par le sulfure d'ammonium une solution alcoolique bouillante de p.-dinitro-azobenzène. Nous avons effectué plusieurs fois cette réduction, et nous avons toujours obtenu comme unique produit une substance d'un jaune orangé, très bien cristallisée, fondant avec décomposition vers 280°; cette

<sup>(1)</sup> Journ. für prakt. Chemie, 2° série, t. XLII, p. 49.

<sup>(2)</sup> Berichte der deutschen chem. Gesell., t. XXXII, p. 3272.

<sup>(3)</sup> Journ. für prakt. Chemie, 2° série, t. LXV, p. 105.

substance possède la composition d'un hydrazobenzène dinitré (¹), et elle est douée de toutes les propriétés signalées par les auteurs cités, sauf en ce qui concerne le point de fusion (M. Willgerodt indique 248°-250°, M. Werner 228°-234° et M. Rassow 238°).

- » Le produit en question fournit quantitativement du p.-dinitro-azobenzène lorsqu'on le traite par l'oxyde de mercure; il se dissout en bleu foncé dans les alcalis et se reprécipite sans altération par addition d'acide; il ne s'unit pas aux aldéhydes et ne peut être acétylé par l'anhydride acétique bouillant, ni benzoylé par le chlorure de benzoyle en présence de soude; enfin, il ne s'oxyde pas à l'air, même à chaud, à moins qu'il ne se trouve en solution alcaline.
- » Or, il ne nous a pas été possible d'obtenir la moindre trace de ce produit par saponification du dinitrodiacétylhydrazobenzène décrit plus haut. Lorsqu'on chauffe ce dernier pendant quelques heures en vase clos, à 100°, avec de l'ammoniaque alcoolique, on le transforme intégralement en dinitro-azobenzène. Si l'on effectue la saponification en employant la quantité calculée de soude alcoolique, et si l'on précipite par l'eau chlorhydrique aussitôt que la liqueur a pris une teinte d'un bleu franc, on obtient un précipité floconneux rouge foncé; celui-ci se dissout encore partiellement dans la soude en bleu, mais il s'oxyde très rapidement, soit spontanément, soit lorsqu'on cherche à le faire cristalliser dans l'acétone, et l'on n'obtient plus que du dinitro-azobenzène.
- » Les faits qui viennent d'être énoncés nous ont conduits à peuser que le produit jaune qui résulte de la réduction du dinitro-azobenzène par le sulfure d'ammonium n'est pas du dinitrohydrazobenzène, ou du moins qu'il constitue une modification tautomérique de ce dernier; il pourrait être représenté par la formule

$$HO.OAz = C^0H^4 = Az - Az = C^0H^4 = AzO.OH.$$

» Cette formule renferme le groupement = Az OOH, que M. Hantzsch considère comme appartenant aux isonitrés. Le dinitrohydrazobenzène lui-même n'existerait comme tel que momentanément, lors de la saponification du dérivé diacétylé.

» Dans une précédente Note (2), nous avons décrit une combinaison moléculaire de diacétylhydrazobenzène et d'azobenzène. Cette combinaison a été soumise à la nitration dans diverses conditions; elle s'est tou-

<sup>(1)</sup> L'analyse a donné les chiffres suivants : C pour 100, 52,59; H pour 100, 3,86. La théorie exige : C pour 100, 52,55; H pour 100, 3,64.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. CXXXIV, p. 465.

jours dédoublée pendant la réaction, et nous n'avons jamais obtenu qu'un mélange de dinitro-azobenzène et de dinitrodiacétylhydrazobenzène. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Sur les éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires. Note de M. Marcel Delépine.

- « Ces éthers sont des dithio-uréthanes, de la formule générale RAzH. CS. SR'. Hoffman a montré qu'on les obtenait en condensant les sulfocarbimides avec les mercaptans: RAz:C:S + H.SR' = RAzH.CS. SR'(').
- » Cette réaction a l'inconvénient d'exiger la préparation spéciale des deux constituants, souvent d'odeur très désagréable. On obtient bien plus facilement les dithio-uréthanes du type ci-dessus, en faisant réagir *une seule* molécule d'un éther halogéné sur les combinaisons sulfocarboniques des amines primaires, c'est-à-dire en s'arrêtant à la première phase de la préparation des éthers imidodithiocarboniques (²). La réaction est la suivante :

### $AzHR.CS.SAzH^3R + XR' = RAzH.CS.SR' + X.AzH^3R.$

- » Pour l'exécuter, il suffit d'opérer comme je l'ai indiqué pour la préparation des éthers dérivés d'amines secondaires (²), en se rappelant que les nouvelles uréthanes ne sont pas distillables; on se contentera donc de sécher sur du chlorure de calcium celles qui sont liquides, ce qui est le cas pour les premiers termes.
- » Cette méthode est en défaut avec les amines peu basiques, comme les amines aromatiques, qui ne forment point de dérivés sulfocarboniques immédiats; dans ce cas, on suit le procédé indiqué par Losanitsch (³), lequel consiste à combiner simultanément l'amine, le sulfure de carbone et l'ammoniaque, ce qui engendre un dérivé de formule RAzH.CS.SAzH<sup>4</sup>, qui fonctionne vis-à-vis des éthers halogénés comme les combinaisons sulfocarboniques d'amines très basiques. Entre parenthèse, j'ai constaté que cette méthode s'applique aussi aux amines secondaires, telles que la méthyl, l'éthylaniline; les nouveaux corps C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>.(CH<sup>3</sup>) Az.CS<sup>2</sup>.AzH<sup>4</sup>, C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>(C<sup>2</sup>H<sup>5</sup>) Az.CS<sup>2</sup>.AzH<sup>4</sup> conduisent avec une extrême facilité aux dithio-uréthanes déjà connues

 $C^6\,H^5\,(\,CH^3\,)\,Az.\,CS^2.\,CH^3\quad et\quad C^6\,H^5\,(\,C^2\,H^5\,)\,Az.\,CS^2\,C^2\,H^5,$ 

que l'on avait préparées par des voies fort détournées.

» Je n'ai préparé de dithio-uréthanes monosubstituées qu'en petit nombre, suffisam-

<sup>(1)</sup> Bull. Soc. Chim., 2e série, t. XII, p. 362.

<sup>(2)</sup> Comptes rendus, t. CXXXII, p. 1416; t. CXXXIV, p. 108, 714.

<sup>(\*)</sup> D. chem. G., t. XXIV, p. 3021.

ment toutefois pour étudier leurs propriétés générales un peu plus avant qu'on ne l'a fait jusqu'ici.

- » Action de la chaleur. Comme Hoffman l'a indiqué, la chaleur les dédouble en sulfocarbimide et mercaptan. J'ai constaté, par exemple, que CH<sup>3</sup> AzH. CS. S. CH<sup>2</sup>. C<sup>6</sup> H<sup>5</sup> distillait sans se colorer, depuis la température d'ébullition de la méthylsulfocarbimide (119°) jusqu'à celle du sulfhydrate de benzyle (194°).
- » Action des éthers halogénés. Une nouvelle molécule d'éther halogéné se combine assez rapidement à froid avec les éthers thiosulfocarbamiques dérivés d'amines primaires fortement basiques, en donnant les éthers imidodithiocarboniques précédemment décrits. Si le nouvel éther est différent du premier, on obtient des éthers mixtes; tels sont, par exemple, CH³Az = C(SCH³)(SC²H³) et CH³Az = C(SCH³)(SCH²C°H³), que j'ai préparés par l'iodure de méthyle et les uréthanes CH³AzH.CS.SC²H³ et CH³AzH.CS.SCH²C°H⁵.
- ainsi dire nulle; à chaud, en milieu alcoolique, elle s'effectue bien, mais elle donne lieu à des réactions compliquées. On trouve, en effet, parmi les produits de la réaction: HS. CH³; CO(SCH³)²; C⁵H⁵AzII.HI; C⁵H⁵Az = C SCH³ AzHC⁵H⁵.HI; CO(AzHC⁵H⁵)²; C⁵H⁵Az:C;S, et enfin le corps cherché C⁵H⁵Az = C(SCH³)², en petite dose (½ environ de la théorie); cela tient à une circonstance essentielle : c'est que cet éther n'est pas basique et que l'acide iodhydrique, se trouvant en quelque sorte libre, exerce des

» Avec une uréthane telle que C6 H5 Az H. CS. SCH3, la réaction à froid est pour

$$\begin{array}{ll} C^{6}H^{5}Az \\ : C(SCH^{3})^{2} + HI + H^{2}O & = C^{6}H^{5}AzH^{2}, HI + CO(SCH^{3})^{2}, \\ C^{6}H^{5}Az \\ : C(SCH^{3})^{2} + C^{6}H^{5}AzH^{2}. HI \\ = C^{6}H^{5}Az \\ : C(SCH^{3}) - AzHC^{6}H^{5}, HI + CH^{3}SH. \end{array}$$

Le second répond d'ailleurs à une réaction que j'ai effectuée directement et qui se produit avec une extrême régularité vers 150°-160°.

- » Si l'on veut obtenir davantage de phénylimidodithiocarbonate diméthylique, il faut faire réagir l'iodure de méthyle sur une solution alcaline et alcoolique de phényldithiocarbamate de méthyle; la réaction est alors quantitative. De même pour les autres dérivés de cet ordre. Une réaction de ce genre a été effectuée antérieurement par MM. Fromm et Bloch (¹).
- » Action de l'ammoniaque et des amines. L'ammoniaque, la mono- et la diméthylamine en solution alcoolique, chauffées quelques heures à 100°,

effets dont les principaux sont :

<sup>(1)</sup> D. chem. G., t. XXXII, p. 2212.

en tubes scellés, avec le méthylthiosulfocarbamate de méthyle, ont donné naissance respectivement aux mono-, di- et triméthylsulfo-urées, avec expulsion de méthylmercaptan; de même, l'aniline a engendré la diphénylsulfo-urée sym. par chauffage avec 180°-200°, en tube ouvert, avec le phénylthiosulfocarbamate de méthyle. Toutes ces réactions s'effectuent avec des rendements presque théoriques et ressortent de l'équation générale

$$RAzH.CS.SR' + AzHR''R'' = RAzH.CS.AzR''R'' + HS.R'.$$

- » Elles constituent une nouvelle méthode de préparation des urées sulfurées mono-, di- (sym.) et trisubstituées, qui n'exige pas la préparation préalable d'un sénevol.
- » Oxydation. L'oxydation brutale, par l'acide azotique tiède, donne des résultats semblables à ceux que l'on observe avec les dithio-uréthanes bisubstituées. L'action ménagée de l'iode, en présence ou non de potasse, et celle du perchlorure de fer conduisent à des résultats très importants : suivant que le radical fixé à l'azote est gras ou aromatique, il n'y a pas d'oxydation ou bien la dithio-uréthane double sa molécule en perdant 1<sup>at</sup> d'hydrogène. Ainsi le composé CH³AzH.CS.SCH²C⁶H⁵ est inattaqué, tandis que l'isomère CH³. C⁶H⁴. AzH.CS.SCH³ donne un produit auquel revient la formule

$$CH_{(4)}^3 - C^6H_{(4)}^4 - Az = C(SCH^3) - S - S - C(SCH^3) = Az - C^6H^4 - CH^3.$$

» Par contre-coup, on est amené à conclure que les corps dérivés d'amines grasses possèdent bien la formule RAzH.CS.SR', tandis que les dérivés d'amines aromatiques ont la formule RAz = C(SH) — SR'. C'est la nature plus ou moins acide de R qui régit la constitution du corps. A cet égard, je pourrais encore ajouter ces faits: la potasse légèrement alcoolisée ne dissout pas les premiers et dissout les seconds; l'acide azoteux donne, avec les premiers, des dérivés nitrosés jaunes, tandis qu'il oxyde simplement les seconds, comme le ferait le perchlorure de fer, etc.; il s'ensuit que la formation des éthers imidodithiocarboniques à AzR gras a lieu avec la transposition moléculaire que j'ai indiquée antérieurement, tandis que cette transposition est déjà faite lorsqu'il s'agit de dérivés aromatiques. Toutefois, cette question de la constitution des éthers thiosulfocarbamiques exige encore de nouvelles recherches qui seront poursuivies. »

## CHIMIE PHYSIQUE. — Résistivite des sulfures métalliques. Note de M. J. Guinchant, présentée par M. Haller.

- « La théorie de la dissociation électrolytique a fourni une explication simple de la conductibilité dans les électrolytes en la ramenant à une simple convection des charges électriques par les ions. La conductibilité des métaux n'a été rattachée jusqu'ici à aucune théorie générale et nous apparaît comme propriété isolée de cette catégorie de corps. Dans l'espoir de découvrir quelque lien entre ces deux sortes de conductibilités, je me suis proposé d'étudier les propriétés électriques d'une série de composés métalliques qui semblent, à plusieurs égards, intermédiaires entre les électrolytes et les métaux : parmi les sulfures, séléniures, arséniures, phosphures..., ceux qui sont formés avec un dégagement de chaleur faible, du même ordre de grandeur que pour les alliages, possèdent un éclat métallique et sont ou deviennent facilement bons conducteurs. Les propriétés électriques de ces corps sont assez mal connues. Certains de ces composés sont regardés comme conduisant électrolytiquement, et l'existence d'électrolytes solides soulève de nombreux et intéressants problèmes. Je me bornerai à envisager aujourd'hui les conclusions qui peuvent être tirées du mode de variation de la résistance avec la température. Pour les métaux, la résistivité croît avec la température; pour les solutions électrolytiques, elle décroît. On a souvent généralisé ce mode de variation et conclu à la nature de la conductibilité d'après le signe du coefficient de température. Cette généralisation ne semble pas légitime, car certains alliages à grande résistivité formés de cuivre-manganèse et fer ou nickel, tous les métalloïdes, ceux bons conducteurs comme le charbon, le sélénium, le tellure, tous les mauvais conducteurs, ont une résistance qui décroît quand la température croît. Inversement, quelques solutions électrolytiques [HF, PO(OH)] ont un coefficient de température qui s'annule et change de signe au-dessous de 100°. On sait que la plupart des sulfures naturels, ou obtenus par fusion dans les conditions ordinaires, ont une résistance rapidement décroissante à mesure que la température s'élève.
- » J'ai déterminé la résistance à différentes températures des sulfures de plomb, d'étain (SnS), de fer (FeS), de cuivre (Cu<sup>2</sup>S), d'antimoine et d'argent.
  - » Je me suis servi de sulfures précipités purs et débarrassés par fusion de l'excès de

soufre qui les accompagne quelquefois; le produit, fondu à nouveau, était coulé dans des lingotières cylindriques et obtenu en bâtons de 5mm, 5 de diamètre et 7cm de longueur. Pour la mesure des résistances, j'ai adopté la méthode différentielle qui m'a paru la plus sûre et la plus rapide. Le bâton était muni à ses extrémités de deux fils de courant et entre celles-ci, à 1cm environ, de deux prises de voltage reliées à l'un des circuits d'un galvanomètre différentiel Thomson; ce circuit comprenait des résistances variables de 16 à 1100006. Le second circuit du différentiel était relié à deux fiches, mobiles sur des résistances de ow, ooi à 150w. Ces résistances étaient intercalées avec le bâton de sulfure dans le circuit d'un accumulateur; une clef de contact et des résistances additionnelles de 100 à 1000 permettaient de faire la lecture de 0 en envoyant pendant un temps très court un courant d'intensité très faible. Les forces thermo-électriques produisaient des déplacements permanents du o sans aucune influence sur les mesures. Le sulfure était placé à l'intérieur d'un tube épais de cuivre chauffé dans un four électrique à fil de nickel. La température était mesurée par un couple platine-platine iridié placé à l'intérieur du tube de cuivre vers le milieu du bâton et dans les mêmes conditions d'isolement.

- » J'indiquerai ici les résistivités, calculées d'après les mesures de résistance, pour trois types caractéristiques de sulfures qui semblent se présenter sous des états toujours comparables et donner des mesures concordantes quelles que soient les conditions de trempe ou de recuit.
- » Sulfure de Plomb PbS.—Fusion à 1015°, ébullition à 1085°. Corps très bon conducteur à la température ordinaire; la résistance croît continuellement avec la température; de 25° à +100°, la résistivité varie à peu près proportionnellement à la température et peut être représentée par la relation

$$\rho_t = 0,000298 (1 + 0,00501 t).$$

» L'allure de la courbe entre +900° et -25° fait prévoir une tangente horizontale et par conséquent un minimum de résistivité, mais à une température très basse, probablement inférieure à -100°,

» Sulfure d'étain SnS. — Fusion pâteuse de 950° à 1000°, ébullition à 1090°. Mauvais conducteur à la température ordinaire; la résistance décroît continuellement par élévation de température, mais tend à devenir constante vers le point de fusion. De 0° à 100°, la résistivité varie à peu près linéairement avec la température,

$$\rho_t = 1071 (1 - 0,00662t).$$

» Sulfure de fer FeS. — Fusion à 925°. Assez bon conducteur à froid. La résistance C. R., 1902, 1st Semestre. (T. CXXXIV, N° 21.)

diminue d'abord quand la température croît jusqu'à 550°; elle croît ensuite pour reprendre, vers 870°, la même valeur qu'à 200°.

» Pendant le refroidissement, les valeurs de la résistance sont en retard sur celles qui correspondent à la même température pendant l'échauffement; d'abord un peu plus grandes à partir de 870°, elles coëncident à 480°, puis continuent à décroître jusque vers 320° pour passer par un minimum et revenir en concordance à partir de 95°.

### Période d'échaussement.

 t.....
  $13^{\circ}$   $90^{\circ}$   $130^{\circ}$   $280^{\circ}$   $350^{\circ}$   $495^{\circ}$   $580^{\circ}$   $672^{\circ}$   $868^{\circ}$ 
 $\rho$ .....
 0,0998 0,0314 0,00826 0,00125 0,00102 0,00087 0,00087 0,00099 0,00171 

### Période de refroidissement.

» De 0° à 100°, la résistivité peut être représentée par la relation linéaire

$$\rho_t = 0,1114(1-0,00798t).$$

» Les autres sulfures étudiés se rattachent à l'un ou à l'autre des types précédents, suivant la grandeur de leur conductibilité. Pour tous, la vitesse de variation de la résistance  $\frac{\Delta R}{\Delta t}$  augmente continuellement avec la température en partant, au voisinage de o°, d'une valeur d'autant plus grande que la résistivité est elle-même plus grande. Cette valeur initiale est positive et reste, par conséquent, positive pour les bons conducteurs; elle est négative pour les moins bons conducteurs, mais augmente jusqu'à s'annuler et même changer de signe quand la résistivité atteint une valeur suffisamment faible. Il est ainsi vraisemblable que le signe du coefficient de température dépend de la grandeur de la résistivité, ou des causes qui la déterminent, non pas des phénomènes accessoires, tels que l'électrolyse, qui peuvent accompagner le passage du courant.

CHIMIE ORGANIQUE. — Synthèse d'aldéhydes de la série grasse à l'aide du nitrométhane. Note de MM. L. Bouveault et A. Wahl, présentée par M. A. Haller.

« Dans une Note toute récente (Comptes rendus, t. CXXXIV, p. 1145), nous avons indiqué la réduction du nitroisobutylène en isobutylaldoxime et l'extension de cette réaction à un composé aromatique, le nitrostyrolène se rattachant à la formule générale R. CH = CH — Az O<sup>2</sup>.

- » Nous avions le désir d'appliquer notre procédé de réduction à des composés analogues de la série grasse, mais il n'en était connu aucun; nous avons heureusement pu trouver une méthode permettant de les obtenir.
- » Dans une série de travaux présentés ici même, M. L. Henry, de Louvain, a étudié la condensation des aldéhydes de la série grasse avec le nitrométhane. Cette condensation, qui s'effectue au moyen d'une solution étendue de carbonate de potassium, lui a fourni les produits d'addition

dont la réduction conduit simplement à des amines-alcools. Nous avons réussi à déshydrater ces alcools secondaires nitrés en traitant, par le chlorure de zinc anhydre, leur solution dans l'acide acétique cristallisable et maintenant le mélange à l'ébullition pendant 4 à 5 heures. On a alors

$$R.CH(OH) - CH^2 - AzO^2 = H^2O + R.CH = CH - AzO^2$$
.

» Nous avons constaté que les hydrocarbures nitrés ainsi obtenus, réduits par l'amalgame d'aluminium ou le zinc et l'acide acétique, se transforment en oximes suivant l'équation

$$R.CH = CH - AzO^2 + 2H^2 = H^2O + R.CH^2 - CH = AzOH.$$

- » Nous avons donc réussi là, comme dans la série aromatique, à transformer, gràce au nitrométhane, une aldéhyde grasse en son homologue supérieur. Nous avons employé comme matières premières l'aldéhyde isovalérique et l'ænanthol.
- » Le produit de condensation de l'isovaléral et du nitrométhane a déjà été décrit par M. L. Henry (Bull. Acad. roy. Belg., t. XXXIII, p. 412); son produit de déshydratation, le nitro-isohexylène

$$\begin{array}{c} \mathrm{CH^3} \\ \mathrm{CH^3} \end{array} \\ \mathrm{CH} - \mathrm{CH^2} - \mathrm{CH} = \mathrm{CH} - \mathrm{Az}\,\mathrm{O^2} \\ \end{array}$$

constitue un liquide d'un jaune clair bouillant à 80°-81° sous 10<sup>mm</sup>,  $d_0^a = 0.995$ , d'une odeur piquante qui provoque le larmoiement. Il est facilement entraîné à la vapeur d'eau, fixe 1<sup>mol</sup> de brome et réagit vivement avec les réducteurs.

» La réduction par le zinc et l'acide acétique fournit avec un excellent rendement l'isobutylacétaldoxime

$$\begin{array}{c} \text{CH}^3 \\ \text{CH} \end{array} - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{AzOH},$$

liquide incolore d'une odeur assez désagréable, bouillant à 90°-91° sous  $20^{\text{mm}}$ ,  $d_0^0 = 0.910$ .

- » Il suffit de faire bouillir cette oxime au réfrigérant à reflux avec de l'acide sulfurique étendu pour obtenir l'aldéhyde isobutylacétique bouillant à  $120^{\circ}$ - $125^{\circ}$  ( $h = 760^{\text{mm}}$ ). Cette aldéhyde, qu'il est très difficile de se procurer sèche, se combine très aisément au bisulfite; son odeur est peu différente de celle de l'isovaléral. Elle a déjà été obtenue par Rossi (Liebig's Ann., t. CXXXIII, p. 178).
- » Le produit de condensation de l'œnanthol et du nitrométhane n'a pas été décrit par M. Henry. Nous n'avons pas pu l'obtenir au moyen du carbonate de potassium, mais bien en employant 1<sup>mol</sup> de potasse caustique assez concentrée, ou en traitant par le sodium en fil un mélange équimoléculaire des deux réactifs en dissolution dans l'éther anhydre.
- » C'est un liquide d'un jaune clair bouillant à 138°-140° sous 10<sup>mm</sup> en se décomposant légèrement; déshydraté, il fournit le *nitro-octylène*

$$CH^{3} - (CH^{2})^{5} - CH = CH - AzO^{2}$$
,

liquide jaune clair d'odeur très désagréable bouillant à 1130-1150 sous 8mm,

$$d_0^0 = 0,970.$$

» Ce dernier, réduit dans les mêmes conditions que les précédentes, fournit l'octanaldoxime-1

$$CH^{3} - (CH^{2})^{6} - CH = AzOH$$

qui bout à 120°-125° sous 10mm et se solidifie par refroidissement.

- » Les cristaux incolores, après une recristallisation dans l'éther de pétrole très léger, fondent à 56°.
- » Cette oxime, saponifiée par le procédé classique, donne l'octanal ou aldéhyde caprylique qui n'avait, jusqu'ici, été obtenue que par la méthode de Piria. »

CHIMIE VÉGÉTALE. — Mécanisme des variations chimiques chez la plante soumise à l'influence du nitrate de sodium. Note de MM. E. Charabot et A. Hébert, présentée par M. Haller.

« Le chlorure de sodium ayant pour effet de réduire l'énergie chlorophyllienne, on aurait pu s'attendre à ce qu'il vint gêner l'éthérification chez la plante. Mais il paraît logique de déduire des expériences décrites dans notre dernière Note (Comptes rendus, t. CXXXIV, p. 181) que la présence de ce sel dans le sol a ralenti l'absorption de l'eau par les racines plus encore que la chlorovaporisation, de sorte que la diminution de la quantité relative d'eau chez la plante s'est trouvée accélérée. Il en est résulté une aptitude plus grande pour l'éthérification.

- » Le nitrate de sodium exerce sur la plante une influence favorable à la fonction chlorophyllienne et, partant, à la chlorovaporisation; soit alors que l'absorption se trouve réduite, soit qu'elle ne subisse aucune modification, soit enfin qu'elle n'éprouve qu'un accroissement moindre que la chlorovaporisation, nous constaterons que l'appauvrissement de la plante en eau sera favorisé, en même temps d'ailleurs que l'éthérification.
- » Nos expériences ont porté sur la menthe poivrée. Les plantes cultivées normalement, c'est-à-dire sans addition à la terre de sels minéraux, sont précisément celles auxquelles nous avons comparé, dans notre dernier travail, les plantes cultivées au chlorure de sodium. Six rangées de plantes de 4<sup>m</sup> environ de longueur, et distantes l'une de l'autre d'à peu près o<sup>m</sup>,50, ont été arrosées, le 23 mai 1901, avec une solution de 500<sup>g</sup> de nitrate de sodium dans 20<sup>l</sup> d'eau. Un grand nombre d'analyses ont été effectuées au fur et à mesure du développement des plantes, en vue de l'étude de la marche générale de la végétation et de l'évolution des composés terpéniques. Nous n'exposerons ici que les résultats indispensables pour justifier les conclusions que nous avons été amenés à formuler.
- » Marche générale de la végétation. Comme dans notre étude sur les variations chimiques chez la plante soumise à l'influence du chlorure de sodium, nous avons ici à mettre en évidence les deux faits suivants : augmentation de la richesse en matière organique, diminution de la proportion relative d'humidité.

	de	utions succes la proportio tésimale d'es	Diminution totale de la proportion centésimale d'eau.		
	Du 1° juin au 3 aoùt.	Du 3 août au 20 août.		Du 1er juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale	2,0 0,4	2,1 3,6	7,3 9,1	11,4	10,3 12,5
	Augmentations successives de la proportion <i>centésimale</i> de matière organique.			Augmentation totale de la proportion centésimale de matière organique.	
	Du 1er juin au 3 août.	Du 3 août au 20 août.	Du 20 août au 16 sept.	Du 16r juin au 16 sept.	Du 23 mai au 16 sept.
Culture normale Culture au nitrate de sodium.	1,63 0,16	3,48 4,04	6,71 8,77	11,82	11,94

- » Donc, ici encore, chez la plante arrivée à un degré de développement convenable, la proportion relative d'eau diminue, tandis que la proportion relative de matière organique augmente. Ces variations sont plus sensibles chez les plantes cultivées au nitrate de sodium que chez celles cultivées normalement.
- » Évolution des composés terpéniques. Dans les Tableaux ci-dessous se trouvent consignés les résultats de l'analyse des huiles essentielles extraites aux divers stades du développement des plantes cultivées normalement d'une part, au nitrate de sodium d'autre part.

	18 juillet.  — Essence	24 juillet.  Essences extraites pendant la floraison.		20 août. — Essences extraites des matériaux chlorophylliens seuls.		16 septembre.  Essences extraites après la chute des pétales.	
	extraite au début de la floraison.						
	Culture normale.	Culture normale.	Culture au Az O <sup>3</sup> Na.	Culture normale.	Culture au Az O <sup>3</sup> Na.	Culture normale.	Culture au Az O <sup>3</sup> Na.
Pouvoir rotatoire à 20° Éthers (calculés en acétate	•	- 3°,38′	- 0,10	° ′ "	»	- 5°,30′	- 2°,30′
de menthyle), p. 100	8,8	12,0	12,3	33,3	39,2	27,0	28,9
Menthol combiné	7,0	9,5	9,6	26,2	30,9	21,3	22,8
Menthol libre	34,1	28,7	27,1	»	»	25,7	23,0
Menthol total	41,1	38,2	36,7	>>	» .	47,0	45,8
Menthone	4,0	8,2	6,0	>>	 »	2,5	2,5

- » Ces nombres mettent bien en évidence les modifications qui se sont produites sous l'influence du nitrate de sodium: La plante cultivée sur un sol additionné de nitrate de sodium élabore une huile essentielle constamment plus riche en éthers et plus pauvre à la fois en menthol et en menthone que celle obtenue par culture normale.
- » Il n'est pas sans intérêt d'ajouter que le nitrate de sodium a eu pour effet d'accélérer la végétation.
- » Conclusions. Comme le chlorure de sodium, le nitrate de sodium a eu pour effet de favoriser l'éthérification et d'accentuer la diminution de la proportion centésimale d'eau.
- » Ces deux sels ont modifié d'une façon analogue la marche des phénomènes chimiques chez la plante. Mais le mécanisme de leur intervention paraît ne pas être le même.
- » En réunissant de nombreuses conclusions de cette nature, en cherchant des liens étroits entre les phénomènes de divers ordres qui se produisent dans l'organisme, nous pensons qu'il sera possible de donner à certaines fonctions physiologiques des significations chimiques nouvelles susceptibles d'en préciser le rôle et la portée. »

CHIMIE ORGANIQUE. — Composition et dosage volumétrique du méthylarsinate de sodium (1). Note de MM. Adrian et Trillat, présentée par M. A. Gautier.

- « Composition. Avant de nous occuper de la recherche d'un procédé de dosage du méthylarsinate de sodium ou arrhénal, nous avons d'abord voulu nous assurer de sa composition. Pour cela, nous avons dosé successivement : 1° la quantité de pyro-arséniate de soude obtenue en le chauffant avec de l'acide azotique et en calcinant le résidu au rouge sombre; 2° l'arsenic à l'état de pyro-arséniate de magnésie; 3° l'eau de cristallisation.
- » (a) Pour le premier cas, la substance a été chauffée en tube scellé avec de l'acide azotique pur, pendant 5 à 6 heures, pour détruire la matière organique; le contenu du tube a été évaporé au bain-marie, puis le résidu chauffé à 200° et finalement au rouge sombre jusqu'à poids constant. On obtient ainsi le pyro-arséniate de sodium As² O7 Na<sup>4</sup>.
- » I. 05,9457 de substance ont donné 05,57 de pyro-arséniate, ce qui correspond à 05,9403 de méthylarsinate à 6H2O et à 05,882 pour 5H2O.
- » II. 15,2762 de substance ont donné 05,7713 de pyro-arséniate, ce qui correspond à 15,272 de méthylarsinate à 6H2O.
- » (b) Pour doser l'arsenic à l'état de pyro-arséniate de magnésie, on a brûlé le groupe méthyle par la méthode de Carius. Après avoir évaporé la solution à sec, on reprend par l'eau ammoniacale (3 pour 100) et l'on précipite par la mixture magnésienne. Après lavage à l'eau ammoniacale, on dessèche à l'étuve et l'on calcine au rouge, pour transformer le précipité en pyro-arséniate de magnésie As² Mg² O7. Quoique cette méthode donne des chiffres toujours un peu faibles, par suite de la solubilité du précipité d'arséniate ammoniaco-magnésien et de la volatilisation d'un peu d'arsenic lors de la combustion du filtre, le résultat obtenu est suffisamment concordant pour établir la composition du méthylarsinate de sodium, concurremment avec le dosage de l'eau de cristallisation et le dosage à l'état de pyro-arséniate de sodium décrit antérieurement.
- » os, 9172 de substance ont donné os, 470 en As² Mg² O7, ce qui correspond à 24,79 pour 100 pour la formule avec 6H² O au lieu de 25,68 pour 100 exigé par la théorie.
- » (c) Pour doser l'eau de cristallisation, la substance a été séchée plusieurs heures à une température de 130° jusqu'à poids constant.
  - » os, 7679 de substance ont donné une perte de os, 2817, soit 36,68 pour 100.

<sup>(1)</sup> Les résultats que nous publions concordent avec ceux qui ont été donnés par M. Soulard dans le Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux (avril 1892).

» Tous ces résultats indiquent suffisamment que la véritable formule du méthylarsinate de sodium est:

$$CH^{3}AsO(NaO)^{2}+6H^{2}O(^{1}).$$

- » Dosage volumétrique du méthylarsinate de sodium. Les procédés de dosage des solutions de méthylarsinate de sodium basés sur l'emploi des indicateurs sont inapplicables, car ils fournissent des résultats absolument variables suivant la concentration. Nous avons constaté, par exemple, que l'emploi de l'acide rosolique et du tournesol pouvait occasionner des erreurs allant jusqu'à 25 pour 100. Cette méthode de dosage est donc à rejeter.
- » Nous proposons le procédé volumétrique suivant, qui donne des résultats suffisamment exacts.
- » Il est basé sur la précipitation du méthylarsinate sodique par une solution titrée d'azotate d'argent employée en excès, cet excès étant titré ensuite, après filtration, au moyen du sulfocyanate d'ammonium. Il est toutefois nécessaire d'introduire un coefficient de correction, à cause de la solubilité, d'ailleurs très faible, du méthylarsinate d'argent (²).
- » Un volume déterminé de solution est introduit dans une fiole jaugée additionnée de nitrate d'argent titré en léger excès : on complète au trait avec de l'eau distillée, on bouche et on laisse reposer pendant 12 heures. Une prise d'essai étant décantée, on ajoute 1<sup>cm²</sup> d'alun ferrique à 30 pour 100, puis de l'acide azotique jusqu'à décoloration, et l'on titre l'excès d'azotate d'argent au sulfocyanate d'ammonium.
- » Exemple: os, 4867 de substance ont été dissous dans l'eau, précipités par 50cm² de nitrate d'argent décinormal (105, 8 d'argent au litre); la solution est filtrée et le précipité lavé de façon à obtenir 300cm² de liquide. Il a fallu 18cm², 4 de sulfocyanate pour amener le virage, soit 15cm², 4 après correction, ce qui correspond à 16cm², 2 de nitrate d'argent. Il a donc fallu 33cm², 8 de la solution de nitrate d'argent pour précipiter le méthylarsinate. Or 1mol de méthylarsinate de sodium exigeant 2mol d'Ag, les calculs établissent que les 33cm², 8 de nitrate d'argent correspondent à os, 4934 d'arrhénal au lieu de os, 4867.
- » De semblables résultats ont été trouvés avec des solutions plus ou moins concentrées. La méthode est donc susceptible de fournir une approximation très acceptable.»

<sup>(1)</sup> Ainsi que l'a indiqué M. A. Gautier, la substance perd à 100° seulement 2<sup>mol</sup> d'eau de cristallisation.

<sup>(2) 50°</sup> d'une solution saturée de ce sel à 15° exigent 0° 3°, 5 de sulfocyanate, dont le titre en argent est de  $\frac{0.1 \times 31}{29.5} = 0.1051$  Ag.

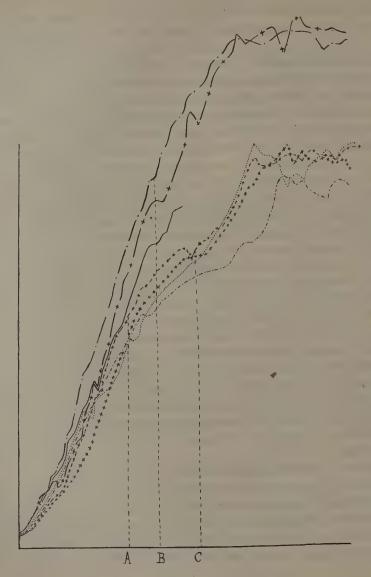
PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Croissance et auto-intoxication.

Note de M. Frédéric Houssay, présentée par M. Edmond Perrier.

- a M. J.-J. Deschamps (¹) a tenté de prévoir par le calcul l'évolution d'une espèce cellulaire unique dans un milieu restreint où s'accumulent les produits de désassimilation. Les équations qu'il pose le conduisent, entre autres résultats, à représenter la nutrition limitée par l'inanition ou l'auto-intoxication à l'aide d'une courbe comprise entre deux asymptotes parallèles et possédant un point d'inflexion à mi-hauteur entre les deux asymptotes : la concavité est, au début, supérieure, inférieure à la fin. Dans les données de fait, on trouve de semblables tracés pour l'accroissement de la levure de bière anaérobie (Duclaux, d'Arsonval et Gariel).
- » La forme de ces courbes assimile la vie d'un protozoaire ou d'un protophyte à l'un quelconque des phénomènes qui se limitent eux-mêmes par l'état qu'ils créent, par exemple à celui de la dissolution.
- » Je me suis demandé dans quelle mesure ces graphiques sont applicables à la croissance des métazoaires. A priori, le problème est embarrassant; car, en ce cas, à la multiplication cellulaire s'ajoute une différenciation, et l'on ne sait dans quelle mesure ce dernier phénomène influe sur le poids qui serait une bonne traduction du premier. D'après les données que je possède, un œuf de poule ne change pas sensiblement de poids pendant l'incubation : à l'éclosion, le poussin et la coquille équivalent à peu près à l'œuf; il semble donc que, toute seule, la différenciation ne se traduit pas par un poids. Je crois cette conclusion exacte pour toute différenciation continue et progressive; elle peut être en défaut dans le cas d'une différenciation brusque, d'une crise sexuelle, par exemple.
- » Ayant eu, l'été dernier, à élever une couvée de poulets pour mes recherches sur l'alimentation de ces animaux à la viande crue, j'ai recueilli leurs poids, tous les 2 jours d'abord, puis deux fois par semaine; enfin, une fois par semaine. Possédant ainsi plus de 500 données numériques, il m'a été facile de construire des courbes; je les ai faites en comptant sur les abscisses 1<sup>mm</sup> pour 1 jour et sur les ordonnées 5<sup>mm</sup> pour 10<sup>g</sup>. Le croquis

<sup>(1)</sup> Dr J.-J. Deschamps, Étude analytique du phénomène de l'auto-intoxication (Bulletin de la Société des Gens de Science, 15 janvier 1902).

ci-dessous en est une réduction photographique : les trois supérieures sont relatives à des mâles, les quatre inférieures à des femelles.



» En négligeant les accidents de détail, on voit que nos courbes sont semblables à celles qui traduisent la croissance d'un protozoaire limitée par

inanition ou auto-intoxication. Elles sont presque horizontales antérieurement et postérieurement à nos mesures. Dans les limites de celles-ci, toutes ces courbes possèdent un point d'inflexion principal. Il est pour les mâles au 110° jour (B), et au 90° jour pour les femelles (A). Pour ces dernières, la courbe, après s'être infléchie, se redresse au 145° jour (C); ce changement de courbure secondaire traduit la préparation de la ponte, différenciation étendue qui peut influer sur le poids.

» Il est difficile d'invoquer l'inanition à propos d'animaux qui pèsent en moyenne 400g de plus que leurs parents au même âge; la condition restrictive de la croissance est donc l'auto-intoxication. Ces courbes sont certainement très générales, et comparables à celles de Budin, relatives à la croissance des jeunes enfants, et aux graphiques récents de Mühlmann (¹) construits avec des moyennes et s'étendant, pour l'homme, de la naissance à 90 ans. Les courbes en question présentent, de prime abord, une concavité inférieure et correspondent à la section des nôtres, située au-dessus du point d'inflexion. Ceci indique que l'auto-intoxication est plus précocement limitante chez le mammifère que chez l'oiseau, et traduit peut-être le fait que le premier tire sa subsistance des sécrétions d'un organisme adulte déjà hautement intoxiqué, malgré l'excrétion et malgré la diffusion des antitoxines glandulaires.

» L'auto-intoxication, non seulement est toujours imminente, comme le dit M. Bouchard, qui a tiré de cette notion un si grand parti, mais encore elle est permanente et comme une condition de la vie des métazoaires. C'est elle qui, avec la pesanteur et plus que celle-ci sans doute, limite leur croissance; elle doit être comptée comme une cause primordiale toujours présente non seulement pour les états pathologiques, mais pour tous les phénomènes physiologiques et morphologiques. »

ZOOLOGIE. — Sur la formation de l'œuf, la maturation et la fécondation de l'oocyte chez le Distomum hepaticum. Note de M. L.-F. Henneguy, présentée par M. Edm. Perrier.

« Le mode de formation de l'œuf ectolécithe des Distomes et du Distomum hepaticum en particulier, malgré les recherches de Sommer et de Leuckart, est encore mal connu. On ne sait rien non plus de la maturation ni de la fécondation de l'oocyte de ces mêmes Distomes.

<sup>(1)</sup> MÜHLMANN, Das Wachstum und das Alter (Biol. Centralbl., decembre 1901).

- » Halkin (¹) ayant publié récemment un très intéressant travail sur le développement de l'œuf du *Polystomum integerrimum*, j'ai essayé de retrouver chez le *Distomum hepaticum* les faits qu'il avait signalés, et j'ai été amené à étudier la constitution des éléments reproducteurs et le mode de formation de l'œuf de ce Trématode.
- » Les oocytes dans le germigène, arrivés au terme de leur croissance, sont constitués par un protoplasma offrant un aspect réticulé, après fixation par le sublimé ou le liquide de Flemming, et ayant une assez grande affinité pour les couleurs basiques et l'hématoxyline.
- » La vésicule germinative renferme un réseau chromatique peu colorable et une grosse tache germinative se colorant fortement par l'hématoxyline. Dans son voisinage se trouve une granulation très colorable, dépourvue de radiations, qui est probablement un centrosome. L'oocyte ne présente pas de modifications jusqu'à son arrivée dans l'utérus et conserve, pendant toute son évolution ultérieure, son affinité pour les couleurs basiques.
- » Les cellules vitellines mûres, observées dans les vitellogènes, sont constituées par un protoplasma à peu près homogène, non colorable, avec un noyau renfermant des granulations chromatiques de dimensions différentes, dont l'une a l'aspect d'un nucléole. A la périphérie de la cellule sont rangés régulièrement des corpuscules de couleur jaunc-citron, à peu près sphériques, remplis de granulations. Ces granulations, qui dans les préparations traitées par l'hématoxyline conservent leur coloration jaune, prennent une coloration intense par la fuchsine et la safranine, comme Jægerskiöld (²) l'a montré, et par l'hématoxyline au fer.
- » Les cellules vitellines changent complètement d'aspect en traversant la région de la glande coquillière. A leur arrivée dans l'utérus, elles ne renferment plus de corpuscules jaunes granuleux. Il est probable que ces corpuscules sont expulsés des cellules vitellines et servent, comme le pense Leuckart, avec le liquide sécrété par les glandes de Mehlis, à donner la substance de la coque des œufs.
- » La première portion de l'utérus, qui, physiologiquement, correspond à l'ootype des Trématodes monogènes, renferme pêle-mêle un petit

<sup>(1)</sup> HALKIN, Recherches sur la maturation, la fécondation et le développement du Polystomum integerrimum (Arch. de Biologie, t. XVIII, 1901).

<sup>(2)</sup> JEGERSKIÖLD, Üeber den Bau des Osmogaster plicatus (Kgl. swenska Vetensk. Akad. Hendlingar, Band XXIV, n° 7, 1891).

nombre d'oocytes, beaucoup de cellules vitellines transformées, un grand nombre de spermatozoïdes et des masses réfringentes, irrégulières, de couleur jaune-citron, creusées de vacuoles incolores, qui représentent la substance coquillière. C'est dans cette région que se forment les œufs ectolécithes et qu'a lieu la pénétration du spermatozoïde dans l'oocyte.

- » Une trentaine de cellules vitellines et un oocyte s'entourent de quelques masses de substance coquillière : ces masses se fusionnent et s'étalent en couche mince pour donner la coque de l'œuf.
- » Si l'on comprend facilement comment, chez les Trématodes monogènes, un seul œuf se constitue à la fois dans l'ootype, qui fonctionne comme une sorte de moule, il est impossible de s'expliquer, chez les Digènes, le groupement à peu près régulier des cellules vitellines, en nombre presque constant, dans le voisinage d'un oocyte et la répartition très régulière de la substance coquillière autour de chaque groupe, de manière à former des œufs d'égales dimensions et dont le grand axe peut avoir toutes les directions. On ne saurait invoquer ici une sorte de chimiotactisme exercé par l'oocyte sur les cellules vitellines, car cet oocyte occupe toujours l'extrémité du plus grand diamètre de l'œuf correspondant au pôle operculaire.
- » Les œufs ectolécithes une fois constitués sont encore entourés par quelques cellules vitellines qui n'ont pas pris part à leur formation et qui disparaissent en se désagrégeant, et par une assez grande quantité de spermatozoïdes. Un certain nombre de ceux-ci ont été aussi englobés dans les œufs, entre les cellules vitellines, pendant la formation de la coque.
- » Au bout de quelque temps, les spermatozoïdes intra- et extra-ovulaires disparaissent; on n'en retrouve plus trace. Ils sont absorbés par les cellules vitellines qui, très vraisemblablement, les digèrent. J'ai pu, en effet, dans un certain nombre de ces cellules, soit dans l'œuf constitué, soit avant la formation de la coque, observer un spermatozoïde dont la queue était enroulée en spirale. La digestion doit se faire rapidement, car, malgré la grande quantité de spermatozoïdes englobés dans l'œuf, il n'y a qu'un petit nombre de cellules vitellines dans lesquelles les spermatozoïdes soient encore reconnaissables.
- » Cette absorption de spermatozoïdes par les cellules vitellines doit être rapprochée des intéressantes observations d'Iwanzoff (1), qui a montré que les œufs immatures d'Holothurie attirent fortement les spermatozoïdes et les digèrent, tandis que, dans les œufs mûrs, ces mêmes spermatozoïdes se transforment en noyaux mâles. Elle

<sup>(1)</sup> IWANZOFF, Ueber die Bedeutung des Processes der Eireifung (Bull. Soc. . Natural. de Moscou, t. XI, 1898).

prouve aussi que les cellules vitellines doivent être considérées comme des ovules abortifs n'arrivant pas à maturité, destinés à nourrir l'oocyte ou ses produits de division et probablement aussi à donner, tout au moins en partie, la substance coquillière.

- » Je n'ai pu suivre complètement toutes les phases de la maturation et de la fécondation de l'oocyte du *Distomum hepaticum*. L'examen des coupes d'œufs situés dans les diverses régions de l'utérus me permet cependant, dès maintenant, d'établir les stades successifs suivants:
- » 1º Après la pénétration du spermatozoïde et avant sa transformation en pronucléus màle, la vésicule germinative perd ses contours : à sa place apparaît un fuscau de maturation s'étendant, comme chez le *Polystomum*, d'un pôle à l'autre de l'oocyte. A chaque pôle du fuseau on voit deux centrosomes punctiformes. Les chromosomes, peu nombreux et de taille très inégale, sont irrégulièrement distribués dans la région équatoriale.
- » 2º Je n'ai pu constater l'expulsion du premier globule polaire, ni la formation du second; mais, à un stade plus avancé, j'ai observé, au contact de l'oocyte, deux petites cellules nucléées qui sont évidemment les globules polaires. A ce moment, l'oocyte renferme deux noyaux, dont l'un est un peu plus petit que l'autre : le pronucléus femelle et le pronucléus mâle. Ces noyaux ont l'aspect de la vésicule germinative avant la maturation de l'oocyte. Je ne leur ai jamais trouvé une constitution plurivésiculaire telle que celle observée par Halkin dans l'oocyte du Polystome.
- » L'oocyte reste à ce stade, avec noyaux mâle et femelle quiescents et indépendants, jusqu'au moment de la ponte de l'œuf, car je n'ai pas rencontré de stades plus avancés dans les coupes de l'utérus. »

ZOOLOGIE. - Sur un nouveau Pyrosome gigantesque. Note de MM. Jules Bonnier et Charles Perez, présentée par M. Alfred Giard.

- « Au cours de notre mission dans l'océan Indien, nous avons observé, le 3 mars 1901, près des côtes d'Arabie, un peu au large du Ras Merbat (par environ 16°40′ lat. N et 52°30′ long. E de Paris) un banc considérable de Pyrosomes gigantesques.
- » Pendant I heure, de 5<sup>h</sup> à 6<sup>h</sup> du soir, nous avons fait route au milieu de ces animaux, et la chute du jour nous les a fait perdre de vue, avant que nous soyons sortis des limites de leur agglomération. Dans le champ que la vue pouvait embrasser du haut de l'étrave, on en comptait de 15

à 20 par minute. Entraînés par le courant, ils étaient tous orientés parallèlement, l'extrémité fermée du manchon en avant. Les colonies se tenaient à une profondeur d'autant plus grande qu'elles étaient elles-mêmes de taille plus considérable : les plus petites, de 40° à 50° de long, affleuraient presque à la surface ; les plus grandes que nous ayons pu atteindre, jusqu'à une profondeur d'environ 2<sup>m</sup>, atteignaient 2<sup>m</sup>, 50 de long, avec 20° à 30° de de diamètre. Plus profondement s'en trouvaient de plus grandes encore, dont nous croyons pouvoir évaluer la longueur à 4<sup>m</sup>.

» Les ascidiozoïtes étaient d'un beau rouge vif, plongés dans une gangue incolore et translucide assez résistante, formée par la coalescence coloniale de leurs tuniques. Comme dans les espèces jusqu'ici décrites les individus sont orientés de telle sorte que le plan de symétrie de la cavité branchiale est sensiblement parallèle à l'axe de la colonie, l'endostyle étant placé du côté du sommet fermé du manchon. A la surface externe de la colonie on n'observe aucune expansion de la tunique ayant une position dorsale par rapport à l'orifice inspirateur, mais simplement un petit tubercule ventral, dont la pointe mousse se recourbe un peu vers l'orifice; il y a ainsi un tubercule par ascidiozoïte, protégeant en quelque sorte l'orifice oral dans la progression du cormus; tout le reste de la surface externe est parfaitement lisse. A son extrémité postérieure, le cylindre colonial est largement ouvert comme une manche à filtrer; il n'y a pas de diaphragme.

» Chaque ascidiozoïte présente un contour général elliptique, large de 3<sup>mm</sup> et long d'environ 7<sup>mm</sup> depuis l'orifice oral, entouré d'une couronne de languettes, jusqu'à l'orifice cloacal. Au premier coup d'œil jeté sur ces ascidiozoïtes, on est tout de suite frappé par ce fait qu'ils semblent de travers si on les compare à ceux des autres espèces; et cette apparence anormale tient à l'orientation particulière du sac branchial, qui paraît avoir tourné dans son plan d'aplatissement (plan de symétrie), presque d'un angle droit par rapport à la tunique. De telle sorte que les barreaux du treillage branchial, que leur structure fait reconnaître pour respectivement homologues des vaisseaux longitudinaux et transversaux des autres espèces, ont ici une situation presque exactement transversale et longitudinale. L'endostyle, fortement arqué, semble être remonté vers la bouche; tandis que l'appareil dorsal, où l'on ne compte pas plus de sépt languettes, se trouve uniquement localisé au voisinage du début de l'intestin, et confine ainsi à la région cloacale. Les organes génitaux sont immédiatement contigus à la boucle intestinale; ils ne forment pas de nucléus saillant en dehors du contour général de l'ascidiozoïte.

» Les caractères les plus remarquables sont fournis par le développement extraordinaires de la musculature. Les muscles annulaires du siphon inspirateur sont assez notablement développés; on remarque en particulier trois bandelettes musculaires assez larges, voisines l'une de l'autre du côté ventral, entre l'orifice siphonal et le sommet de l'endostyle, et s'irradiant vers le côté dorsal en ramifications divergentes. L'orifice du siphon cloacal est muni d'une large bande musculaire en forme de croissant, dont la plus grande largeur correspond à la ligne médiodorsale, et dont les cornes s'atténuent vers le côté ventral, donnant à l'orifice cloacal une forme assez compliquée. Il n'y pas de muscle cloacal (mid-atrial muscle de Huxley) occupant sa position normale; mais, et c'est là le caractère le plus visible, une large bande musculaire, en forme de fuseau, barre en sautoir, de chaque côté, les parois externes de la cavité péribranchiale, à peu près au niveau du milieu de la branchie. Cette bande, large de 200<sup>14</sup>, longue de 1500<sup>14</sup>, est nettement visible à l'œil nu; un nerf volumineux, que l'on suit à partir du ganglion, l'aborde par son extrémité dorsale. Ainsi, tandis que les Pyrosomes se signalent, en général, par le faible développement de leur musculature, celui que nous venons de décrire présente au contraire un appareil musculaire comparable par sa puissance à ceux des autres Tuniciers pélagiques; ce caractère suffit pour le faire considérer au moins comme le type d'une espèce nouvelle, pour laquelle nous proposons le nom de Pyrosoma indicum.

- » Le tube digestif de ce Pyrosome est habité par une Grégarine monocystidée, voisine sans doute des *Lankesteria*. La cavité du manchon colonial servait d'abri à des Poissons commensaux et à un Pénéide qui feront l'objet d'études ultérieures.
- » Un Pyrosome géant (2<sup>m</sup>) avait déjà été recueilli par le *Talisman* dans l'océan Atlantique, et signalé par Ed. Perrier sous le nom de *P. excelsior*. Par deux fois, le *Challenger* recueillit, également dans l'océan Atlantique, un Pyrosome de grande taille (1<sup>m</sup>, 30), sommairement décrit par Herdman sous le nom de *P. spinosum*, et peut-être identique au *P. excelsior*. Les individus dépassent 1<sup>cm</sup>. Ceux du *P. indicum*, notablement plus petits, forment au contraire les colonies les plus grandes qui aient été jusqu'ici signalées.
- » L'examen des Pyrosomes conservés dans les collections du Muséum d'Histoire naturelle nous a permis d'y retrouver une petite colonie de P. indicum, longue de 10<sup>cm</sup>, qui a été rapportée en 1830 par M. Dussumier et qui provient du golfe du Bengale.
- MÉDECINE EXPÉRIMENTALE. Variétés d'action et de nature des sécrétions d'un microbe pathogène (produits volatils, hémolysines, mucine, principes antagonistes pyocyaniques). Note de MM. Charrin et Guillemonat, présentée par M. d'Arsonval.
- « Les produits solubles de certains microbes pathogènes (agents du tétanos, de la diphtérie, etc.) sont impuissants, quand on les introduit dans les vaisseaux, à provoquer une mort immédiate. En revanche, injectées de la même façon, d'autres sécrétions bactériennes, telles que celles du bacille pyocyanique, font au contraire succomber l'animal sans la

moindre incubation, au cours même de l'injection. Or, en recherchant les causes de ces différences, en apparence aussi radicales, particulièrement en analysant les propriétés morbifiques des substances élaborées par ce bacille pyocyanique, nous avons fait quelques constatations qui semblent intéressantes.

» Nous avons d'abord définitivement reconnu que les pigments (¹) fabriqués par ce germe sont peu toxiques. A l'aide du chloroforme nous avons extrait la pyocyanine contenue dans un demi-litre d'une culture, dont  $35^{\rm cm^3}$  déterminaient la mort de lapins pesant en moyenne  $2^{\rm kg}$ ; puis, après purification et évaporation de l'excipient, nous avons fait pénétrer par voie intra-veineuse ces matières colorantes dissoutes dans l'eau. Dans ces conditions, les animaux ont simplement présenté un amaigrissement modéré, d'ailleurs assez vite réparé. Ajoutons que l'administration de ces pigments n'a conféré aucune immunité, résultat conforme à l'opinion d'Erhlich, qui soutient que les vaccins n'appartiennent pas à la catégorie des corps cristallisables.

» Nos expériences montrent que les poisons bacillaires qui provoquent cette mort immédiate sont multiples; les uns stables sont solubles et surtout insolubles dans l'alcool; les autres sont volatils. Si même on fait usage d'une culture dans laquelle le bacille a consommé la plus grande partie des aliments, ces éléments volatils à eux seuls représentent une fraction considérable de la toxicité, parfois sa presque totalité (²). Or, ce n'est point grâce à de semblables composés que le germe du pus bleu fait naître soit la paralysie spécifique, les symptômes caractéristiques de la maladie pyocyanique, soit l'état réfractaire qui lui est propre. Il est dès lors intéressant de constater que des différences aussi prononcées dans l'évolution des processus morbides, les uns immédiats, les autres plus ou moins lents à se développer, sont dues, en définitive, à des sécrétions banales, en quelque sorte accessoires, et non aux véritables toxines.

» Ces sécrétions jouissent, cependant, d'importantes propriétés; elles sont, en particulier, vaso-constrictives et, par suite, en s'opposant dans

<sup>(1)</sup> Ces pigments sont multiples; aux principes bleu, vert, jaune, j'ai, avec Cassin et Radais, ajouté, il y a 5 ans, un produit noir et récemment j'ai observé une matière rosée.

<sup>(2)</sup> La répartition de cette toxicité entre ces sécrétions stables ou instables, solubles ou insolubles, varie avec le degré de développement de la culture; tous les corps ne sont pas produits parallèlement.

une mesure variable à la libre sortie des leucocytes phagocytaires ou des humeurs, des sérosités bactéricides, elles diminuent, à un moment où l'économie a besoin de tous ses moyens de défense, la résistance de cette économie. D'autre part, ce caractère de volatilité expose un organisme, qui sans être en contact direct avec un sujet malade se trouve dans le voisinage, à s'imprégner de ces principes capables de faciliter le fonctionnement des agents pathogènes, quelquefois identiques, qui préexistent dans cet organisme, par exemple à la surface de l'intestin.

» De pareils produits, constitués dans l'espèce par des corps ammonia-caux, agissent également sur le contenu des vaisseaux; quand ils interviennent isolément, leur pouvoir hémolytique est extrêmement marqué. Par contre, si, au lieu de se servir exclusivement de ces substances ammoniacales séparées par une distillation à 40° et tout en tenant compte des dilutions, on utilise la culture totale simplement stérilisée, la dissolution des hématies est infiniment moins prompte; d'un autre côté, comme cette culture totale renferme forcément ces substances volatiles, il résulte de ces expériences que la partie se révèle plus active que le tout. Ce résultat est d'autant plus curieux que parmi ces sécrétions du bacille pyocyanique, du moins d'après plusieurs expérimentateurs, figure une autre matière hémolytique insoluble dans l'alcool (¹).

» A la suite d'essais longtemps poursuivis dans le but d'expliquer ces singuliers phénomènes, nous avons été conduits, avec M. Levaditi, à établir que la mucine, élément qu'avec Desgrez l'un de nous a extrait des milieux où pullule le germe du pus bleu, se comporte ici à la manière d'un principe antagoniste; il suffit, en effet, pour atténuer notablement l'influence hémolytique des composés ammoniacaux, d'ajouter à ces composés une proportion variable de cette mucine.

» En somme, de l'ensemble de ces recherches découlent différentes conclusions : en premier lieu, contrairement à divers produits microbiens qui n'engendrent pas d'accidents mortels immédiats, les sécrétions du bacille pyocyanique provoquent une mort rapide sans incubation; en second lieu, cette toxicité si prompte n'est pas sensiblement attribuable aux pigments (²) de ce germe, pigments qui, d'un côté, paraissent incom-

<sup>(</sup>¹) Si l'on supprime soigneusement tout fonctionnement microbien, l'action de cette seconde matière hémolytique, dont l'existence est soutenue par divers auteurs qui ont méconnu le rôle des composés ammoniacaux, paraît peu accentuée ou même inconstante.

<sup>(2)</sup> Déjà, avec le professeur Bouchard, nous avions établi que, si l'on met obstacle

parablement moins nuisibles que certaines matières colorantes, telles que la bilirubine, d'origine organique; pigments qui, d'un autre côté, sont cristallisables et, conformément à la doctrine d'Erhlich, sont incapables de vacciner; en troisième lieu, cette absence d'incubation dépend de principes bactériens multiples, mais surtout, quand la culture a un âge déterminé, des composés volatils (1), c'est-à-dire de substances accessoires qui ne constituent pas les vraies toxines; en quatrième lieu, ce caractère de volatilité, joint à leur influence sur le contenant et le contenu des vaisseaux, permet à la rigueur à ces substances d'abaisser la résistance d'un organisme situé à proximité d'un individu contaminé par l'agent pathogène qui les fabrique (2); en cinquième lieu, non seulement, d'une façon générale, les poisons morbifiques dérivés d'un microbe spécial sont multiples, mais même pour déterminer un unique désordre, par exemple la dissolution des globules rouges, un bacille dans certaines conditions dispose de plusieurs corps hémolytiques; en sixième lieu, si des liquides de provenance cellulaire, en particulier l'urine, renferment des composés toxiques distincts pour une part antagonistes les uns des autres, des cultures peuvent aussi contenir des sécrétions bactériennes douées d'attributs propres, dans diverses mesures, à se neutraliser réciproquement (3). »

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — Contribution à l'étude de la vie ralentie chez les graines. Note de M. L. Maquenne, présentée par M. Dehérain.

« L'eau étant nécessaire au fonctionnement de l'organisme végétal, on conçoit sans peine que les caractères extérieurs de la vie s'effacent chez les graines, qui ne renferment qu'une dose d'humidité toujours faible.

» Cependant il n'y a là qu'une atténuation des fonctions vitales et les graines continuent à dépenser lentement l'énergie qu'elles tiennent en

à la genèse de ces pigments, on réussit néanmoins à obtenir des toxines morbifiques.

— Voir aussi, à ce sujet, la thèse de Gessard; Paris, 1881.

<sup>(1)</sup> MM. Courmont et Lesieur ont cherché, jusqu'ici sans grand succès, à retirer des corps volatils de diverses cultures (communication orale).

<sup>(2)</sup> Un tel mécanisme correspond quelque peu à la manière dont jadis on concevait l'intervention des miasmes.

<sup>(3)</sup> Avec le professeur d'Arsonval, nous avons déjà décelé, dans une même culture, des produits qui, au point de vue de la thermogenèse, ont paru antagonistes.

réserve pour subvenir au travail de leur évolution ultérieure; cette perte, essentiellement défavorable à la conservation de la semence, puisqu'elle finit par détruire son pouvoir germinatif, n'est sans doute qu'une conséquence de la petite quantité d'eau que la graine renferme encore; il est à présumer que dans un milieu absolument sec elle cesserait de se produire.

» Cette hypothèse est d'accord avec tout ce que l'on sait actuellement des diastases, qui n'agissent jamais qu'en présence de l'eau et qui à l'état de siccité parfaite acquièrent une stabilité telle qu'on les voit souvent supporter sans altération une température supérieure à 100°.

» En fait, on sait que les graines approximativement sèches sont capables de résister aux agents les plus énergiques: Giglioli en a vu conserver leur faculté germinative après un séjour de 15 ans dans le chlore, le peroxyde d'azote, l'acide chlorhydrique gazeux, l'alcool absolu et même une solution alcoolique de bichlorure de mercure (¹).

» Jodin a reconnu que leur fonction respiratoire est à peu près annihilée (²) et qu'elles peuvent même alors supporter sans périr une température de 98° (³). Mais on ignore si de semblables graines, par un reste d'activité interne, sont encore capables de produire, aux dépens de leur propre substance, de l'acide carbonique et de l'eau (voire même de l'alcool), cette dernière venant peu à peu contre-balancer l'influence préservatrice de la dessiccation.

» C'est pourquoi il m'a semblé intéressant de reprendre la question par la méthode des hauts vides, dont j'ai donné déjà quelques applications nouvelles à l'étude des graines (4).

» L'expérience suivante a porté sur 200 grains de blé de mars, pesant 7<sup>8</sup>, 37, que l'on a maintenus dans le vide sec, à l'intérieur d'une ampoule reliée par un long serpentin de verre à un petit manomètre à mercure; pour faciliter le départ de l'eau, l'ampoule était chauffée pendant le jour à 45° et la trompe mise en communication avec un tube à baryte caustique.

» L'appareil employé permettait de faire en 6 heures le vide de Hittorf dans un tube de 150cm³ de capacité, sans intervention d'aucune matière desséchante.

» Au bout d'une semaine, la pression résiduelle n'étant plus mesurable, l'appareil, comprenant le tube à graine et son manomètre, fut scellé, détaché de la trompe et mis en observation devant un cathétomètre; le Tableau suivant donne quelques-unes

<sup>(1)</sup> Annales agronomiques, t. XXIII, p. 190.

<sup>(2)</sup> Annales agronomiques, t. XXIII, p. 433.

<sup>(3)</sup> Comptes rendus, t. CXXIX, p. 893.

<sup>(4)</sup> Ibid., t. CXXIX, p. 773.

des mesures qui ont été ainsi faites pendant les quatre mois et demi qu'a duré l'expérience :

Époque.	Pression.	Température.	Époque.	Pression.	Température.
	mm	. 0	4 4 433	mm	,0
26 mai	0,00	))	24 juillet	1,72	24°,8
31 »	0,34	30	4 août	2,06	27,6
2 juin	0,70	»	18 » `	1,48	23,4
9 »	1,08	22	r septembre.	1,30	21,4
12 »	1,28	22	· 15 » .	1,12	18,7
26 »	1,16	√ 20,6	6 octobre	0,80	14,0
10 juillet	1,66	25,3	13 »,	0,76	12,9

- » A l'examen de ces chiffres, on voit d'abord que le vide, voisin à l'origine du centième de millimètre, ne s'est pas maintenu; après deux semaines, la pression intérieure s'est élevée à un peu plus d'un millimètre, pour ne subir ensuite que des variations imputables aux changements de la température ambiante, ce qui porte à croire qu'elle est uniquement due à une émission momentanée de vapeur d'eau.
- » Rapportés à la température, tous les nombres observés viennent prendre place sur une courbe légèrement nébuleuse, semblable à celle des tensions de vapeur, et, si l'on compare les différents résultats ainsi obtenus à toutes les époques postérieures au 12 juin, on constate que, pour une même température, les différences ne dépassent guère un dixième de millimètre. Si l'on admet qu'elles sont dues à un dégagement gazeux, celui-ci devait être, en raison du volume intérieur de l'ampoule, inférieur à un centième de centimètre cube.
- » Une semblable perte, si toutefois elle existe, est de l'ordre des quantités négligeables; la respiration intracellulaire s'arrête donc, dans le vide, en même temps que la respiration normale, ce qui conduit à admettre, dans la graine sèche, un état d'équilibre stable et, par conséquent, une meilleure conservation de son pouvoir germinatif.
- » Il est évident que la légère émission de vapeur d'eau qui s'est manifestée au cours de l'expérience précédente tient surtout à ce que les graines renfermaient encore une trace d'humidité au moment où l'on a scellé l'appareil. Peut-être est-elle aussi en rapport avec quelque action diastasique qui vient peu à peu compléter le travail de la maturation; de nouveaux essais nous semblent venir à l'appui de cette dernière hypothèse.
  - » Pour le moment, nous insistons seulement sur ce fait que, sous l'in-

fluence de la seule dessiccation, à basse température, les graines passent de l'état de vie ralentie à l'état de vie suspendue, sous lequel toutes les fonctions végétatives cessent de s'accomplir. »

PÉTROGRAPHIE. — Les roches volcaniques de la Martinique. Note de M. A. LACROIX, présentée par M. Michel Lévy.

- « Dans deux Notes publiées il y a quelques années (') j'ai montré que la caractéristique des roches volcaniques de la Martinique et de la Guadeloupe est de renfermer de l'hypersthène comme minéral essentiel et presque constant. Au moment où la Martinique est dévastée par une violente éruption volcanique, il me paraît utile de préciser la composition minéralogique des matériaux produits par les éruptions antérieures.
- » Les roches qu'ils constituent peuvent être divisées en trois groupes principaux : des dacites, des andésites et des labradorites : elles forment des filons, des coulées, des brèches et des conglomérats accompagnés de lits de cendres.
- » DACITES. Le type moyen de ces roches offre la plus grande analogie d'aspect extérieur avec l'estérellite de Saint-Raphaël; à l'œil nu, on y distingue de gros cristaux de quartz bipyramidé, de hornblende, de biotite, d'hypersthène, de plagioclases, disséminés dans une pâte microcristalline d'un gris bleuté. Les roches du Grand-Piton, du Piton pierreux, du Morne-Citron et de nombreux blocs des conglomérats de la ravine Michel, près de Macouba, en présentent de bons exemples.
- » Au microscope, on voit que la hornblende et la biotite sont en voie de résorption; les feldspaths sont très zonés avec partie centrale généralement la plus basique, mais souvent aussi avec succession de zones appartenant alternativement à deux feldspaths différents. Ces feldspaths sont presque toujours aplatis suivant  $g^1$ , avec combinaison des macles de Carlsbad, de l'albite et de la péricline; leur détermination est donc très facile. Les types les plus communs sont le labrador à 60 pour 100 d'anorthite et des andésines. Les inclusions vitreuses à bulle sont abondantes comme dans toutes les autres roches volcaniques de la Martinique. Tous ces phénocristaux ont une grande tendance à se réunir pour former des ségrégations de petit volume; les cristaux de hornblende sont fréquemment ophitiques avec les feldspaths.
- » La pâte de la roche est constituée essentiellement par de très petits microlites feldspathiques, souvent eux-mêmes zonés, andésine et oligoclase; ils sont accompagnés

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CX, p. 1347, et t. CX1, p. 71; 1890. Les roches étudiées sont celles de la collection de Ch. Sainte-Claire Deville conservée au Collège de France.

de quartz, tantôt grenu, tantôt pœcilitique; enfin il existe fréquemment de nombreux microlites ou cristallites d'hypersthène. La titanomagnétite, assez abondante, se trouve soit en microlites, soit en phénocristaux.

» Andésites a hypersthène. — Le type pétrographique qui paraît le plus répandu est constitué par des andésites acides de couleur claire, ayant souvent une pâte poreuse ou scoriacée, âpre au toucher, mais qui, dans certains cas, est plus compacte et prend une coloration noirâtre par suite de l'abondance de matière vitreuse. Ces roches sont des andésites à hypersthène, dans lesquelles le pyroxène rhombique est parfois accompagné d'un peu d'augite. Les phénocristaux sont, en outre, constitués par des plagioclases du groupe de l'andésine; ils sont très zonés, mais moins cependant que dans les labradorites. Tous ces cristaux sont disséminés dans une matière vitreuse plus ou moins abondante, dont les microlites feldspathiques présentent soit des extinctions longitudinales, soit des extinctions obliques n'atteignant-que rarement 20° (Carbet, rivière Laillet, flanc ouest du Mont Pelé, environs de Saint-Pierre, du Prêcheur, etc.).

» Dans plusieurs localités, la matière vitreuse est, en partie, remplacée par des éponges de quartz globulaire dont l'origine secondaire ne paraît pas douteuse (Haute vallée des Pirogues, sommet du Morne-Jacob, etc.)

» Labradorites a hypersthère. — Ces roches se distinguent généralement, à l'œil nu, des andésites par leur aspect doléritique, elles sont généralement d'un gris foncé et plus ou moins compactes. Au microscope, on constate, en outre, que l'hypersthène est souvent entouré par de l'augite à axes parallèles. Enfin, il apparaît quelquefois de l'olivine; les plagioclases sont plus zonés que dans les roches précédentes; les zones très régulières présentent des écarts considérables de composition qu'il est facile de préciser, grâce à l'existence presque constante de la macle de Carlsbad et de l'albite; j'ai observé un cristal, dont la zone périphérique, perpendiculaire à la bissectrice positive  $n_g$ , offre des extinctions de 24° (labrador à 55 pour 100 d'anorthite), alors que le centre a une extinction de 51° et doit être rapporté à l'anorthite presque pure.

» Les microlites sont eux-mêmes plus basiques et dépassent 20°; ils sont souvent accompagnés de microlites d'augite et d'hypersthène. L'étude d'un grand nombre d'échantillons provenant de la région de Macouba, des rivières Laillet, la Garde et de blocs recueillis dans les conglomérats des mêmes régions, me fait penser qu'il existe une série continue entre ces andésites et ces labradorites.

» Quelques-unes de ces labradorites ne contiennent pas d'augite, mais sont riches en phénocristaux de hornblende ophitique. Une enclave homœogène se montre constituée par une diorite basique (labrador-bytownite, hornblende, hypersthène, augite) qui doit être regardée comme une forme de profondeur des labradorites.

» LABRADORITES AUGITIQUES. — Enfin, il y a lieu de citer en terminant quelques roches à facies basaltique qui sont des labradorites augitiques, avec ou sans phénocristaux de plagioclases basiques et d'olivine; elles sont dépourvues de phénocristaux de pyroxène (Fort-de-France).

» La très rapide description qui vient d'être donnée montre que les roches volcaniques de la Martinique constituent une série pétrographique

remarquablement nette, comprenant des roches à quartz libre (dacites), puis des roches sans quartz qui, par ordre de basicité croissante, sont des andésites et des labradorites. Leur caractéristique commune est de renfermer comme élément essentiel un pyroxène rhombique, accompagné fréquemment par de l'augite et de la hornblende. Toute la série est remarquable par l'abondance des phénocristaux de plagioclases; ils sont rarement homogènes et offrent les plus beaux exemples que l'on puisse imaginer de zones régulières, formées par des feldspaths de composition différente.

» Auquel de ces types pétrographiques faut-il rapporter les produits rejetés aujourd'hui par le Mont Pelé? Nous n'avons encore que bien peu de documents à cet égard; cependant, les cendres tombées dans la nuit du 3 au 4 mai, les seules que nous possédions encore et que M. Michel Lévy a décrites dans la séance précédente, ont une composition minéralogique qui les rapproche des andésites à hypersthène décrites plus haut. Elles sont très analogues à un échantillon de la collection du Muséum provenant de l'éruption du 6 août 1851 et recueilli sous forme d'enduit à la surface d'un arbre. Cependant un autre échantillon de cendre grossière de 1851 se montre riche en fragments de hornblende. »

CHIMIE ANIMALE. — Action biochimique de l'extrait de rein lavé sur certains composés organiques. Note de M. E. GÉRARD, présentée par M. Armand Gautier.

- « Dans ma dernière Note sur l'action biochimique du rein (¹), j'ai montré que l'extrait aqueux de cet organe peut transformer, par déshydratation, la créatine en créatinine, et que cette action est de nature diastasique. J'ai entrepris avec l'aide de mon préparateur, M. A. Lambert, de nouvelles expériences dirigées dans le même sens.
- » On a opéré sur le rein de cheval; l'organe est prélevé dès que l'animal est abattu et on le prive de toutes traces de sang par une injection prolongée d'eau distillée faite par les vaisseaux, et lavage final par une injection de solution physiologique de chlorure de sodium (85 par litre). On ne prend ensuite que la partie corticale et décolorée du rein lavé, on la pulpe et on la met en macération pendant 24 heures, à la température de 40°, avec son poids d'eau distillée additionnée d'un peu de chloroforme. Au bout de ce temps, on filtre. Le filtrat ne renferme plus les éléments du sang, si le lavage a été complet.

<sup>(1)</sup> Comptes rendus, t. CXXXII, p. 153.

- » 1º Action sur le glycogène. A. 50°m³ d'extrait aqueux limpide de rein lavé sont additionnés de 0<sup>g</sup>, 50 de glycogène pur et de 2°m³ de chloroforme. B. 50°m³ du même extrait sont portés à l'ébullition et additionnés, après refroidissement, de 0<sup>g</sup>, 50 de glycogène et de 2°m³ de chloroforme.
- » Les deux lots sont placés à l'étuve à 40°. Au bout de 24 heures on traite séparément le contenu du flacon A et celui de B par quatre fois leur volume d'alcool à 95°. On laisse déposer et l'on filtre; les liqueurs alcooliques sont ensuite distillées. Après avoir chassé l'alcool, on ajoute à la solution aqueuse de chacun des résidus 05,30 de chlorhydrate de phénylhydrazine et 05,70 d'acétate de soude, et l'on chauffe au bainmarie pendant 1 heure. Le lot A non bouilli donne des cristaux très nets de phénylglucosazone. Le lot B n'en donne pas. Cette expérience a été plusieurs fois répétée avec les mêmes résultats.
- » 2º Action sur le gaïacol. Dans les conditions expérimentales ci-dessus dites on a fait agir l'extrait de rein sur le gaïacol (os, 50 de gaïacol cristallisé synthétique pour 50 cm² de liquide). On a eu soin de préparer également un flacon témoin avec l'extrait bouilli. Après 24 heures à l'étuve, les liquides sont agités séparément avec de l'éther, les solutions éthérées sont décantées et évaporées. Le résidu est repris par une petite quantité d'eau. Seule la solution aqueuse provenant du lot non bouilli présente les réactions de la pyrocatéchine : réduction à froid de l'azotate d'argent; coloration vert foncé par le perchlorure de fer, passant au violet par l'ammoniaque.
- » 3° Action sur l'acide oxalurique. 50° d'extrait de rein lavé ont été soumis à l'ébullition, puis additionnés de 0°,50 d'acide oxalurique et de 2° de chloroforme. 50 autres centimètres cubes non bouillis ont été additionnés d'acide oxalurique et de chloroforme dans les mêmes proportions.
- » Après 24 heures de séjour à l'étuve à 42° on recherche, dans les deux liquides, la présence de l'acide oxalique. Les deux lots sont acidifiés par l'acide chlorhydrique et agités avec un mélange de 1 partie d'alcool et de 9 parties d'éther, qui dissout l'acide oxalique. On décante les liqueurs éthérées et, après évaporation, on y cherche l'acide oxalique suivant la marche ordinaire. Le lot ayant reçu l'infusion de rein non bouillie donne un précipité d'oxalate de chaux, tandis qu'on a un résultat négatif avec le lot bouilli.
- » 4° Action sur la lactose: Comme précédemment, on fait deux lots d'extrait de rein lavé et dont l'un, bouilli, sert de témoin. Après le séjour à l'étuve à 42° on évapore les liquides au bain-marie; les résidus de l'évaporation sont repris par l'alcool à 95°. Les liqueurs alcooliques filtrées sont évaporées; les résidus sont repris par l'eau, et les solutions aqueuses, additionnées de 05,30 de chlorhydrate de phénylhydrazine et de 05,70 d'acétate de soude, sont chauffées, pendant 1 heure environ, au bainmarie.
- » L'extrait, non soumis à l'ébullition, donne des cristaux qui, examinés au microscope, sont constitués par des aiguilles déliées de glucosazone (ou même de galactosazone) et des houppes fines de lactosazone solubles dans l'eau chaude. Dans l'extrait préalablement bouilli on n'obtient que quelques houppes de lactosazone.
  - » On voit donc que l'extrait aqueux de rein de cheval, privé de tout C. R., 1902, 1° Semestre. (T. CXXXIV, N° 21.)

élément cellulaire, peut hydrater le glycogène, le gaïacol, l'acide oxalurique, la lactose.

- » Cette hydratation, qui ne se manifeste que dans les liquides non soumis à l'ébullition, est donc très vraisemblablement le résultat d'une action diastasique. Du reste, dans le but de séparer les ferments, nous avons précipité par l'alcool l'extrait aqueux de rein lavé. On obtient ainsi un précipité qui, après avoir été essoré et desséché dans le vide, est remis en dissolution dans l'eau. Avec cette solution, nous avons répété les expériences précédentes; les résultats ont été identiques. On a pu s'assurer que ce phénomène d'hydratation s'exerce encore vis-à-vis de bien d'autres composés; nous en ferons l'objet d'une prochaine Note.
- » Si l'on en juge par l'intensité des réactions, cette hydratation, provoquée par l'infusion aqueuse de rein lavé, n'est pas très active. Elle est nulle pour certaines substances comme l'amidon et l'inuline.
- » Au moment où nous rédigions cette Note, nous avons eu connaissance d'un travail de M. Gonnermann ('), qui a fait agir la pulpe de rein de mouton sur quelques amides et anilides : il a montré que la formamide, la benzamide, la salicylamide, la formanilide et la benzamilide sont ainsi hydrolysées. On remarquera seulement que cet auteur n'a pas pris, comme nous, la précaution de priver l'organe du sang qu'il renferme. A notre avis, ce point est très important pour établir que c'est bien la cellule rénale qui élabore ces diastases hydrolysantes. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Sur le mécanisme comparé de l'action du froid et des anesthésiques sur la nutrition et la reproduction. Note de M. RAPHAEL DUBOIS.

« Depuis longtemps j'ai démontré, par de nombreuses expériences, que les anesthésiques généraux agissent sur la substance vivante, ou bioprotéon, principalement en la déshydratant. Cette théorie vient de recevoir une nouvelle confirmation de son exactitude et de sa généralité par les expériences très intéressantes de M<sup>lle</sup> Stefanowska sur la déshydratation du protoplasme vivant par l'éther, le chloroforme et l'alcool (2).

<sup>(1)</sup> Pfluger's Archiv, t. LXXIX, 1902, p. 493.

<sup>(2)</sup> Annales de la Société belge de Microsc., t. XXII.

- » Mais les anesthésiques généraux ne sont pas les seuls agents qui puissent produire la déshydratation du bioprotéon, en même temps que son anesthésie: il y a également des agents physiques, comme le froid et même la chaleur.
- » Or, depuis longtemps également, j'ai montré expérimentalement que le mode d'action intime du froid et des anesthésiques généraux est identique et qu'il consiste *principalement* dans une déshydratation du bioprotéon.
  - » En 1891, j'écrivais dans la Revue générale des Sciences (p. 563):
- « Les effets physiologiques du froid et des anesthésiques sont de même » ordre, puisqu'ils permettent d'obtenir également l'antisepsie tempo-» raire, la vie latente, l'anesthésie, et qu'ils consistent dans une déshydra-» tation des tissus. »
- » Une théorie est définitivement établie quand elle sort du domaine purement scientifique pour passer dans la pratique; or, c'est justement ce qui vient de se produire pour mes conclusions sur la similitude d'action du froid et des anesthésiques généraux.
- » En effet, on se servait du froid pour la grande industrie du forçage des fleurs et des fruits, comme moyen d'arrêt temporaire de la végétation : on faisait ainsi subir aux végétaux une hivernation provoquée. Cette pratique, fort incommode, entraînait de grands frais et limitait considérablement les applications du forçage. Mais, en 1893, M. Johannsen, professeur d'agriculture danoise, montra que, dans la pratique, on peut remplacer le froid par les vapeurs d'éther. Les travaux de M. Johannsen ont servi de base à de nombreux essais dont les résultats sont des plus concluants (¹).
- » Cette similitude d'action n'est pas moins frappante lorsqu'il s'agit de fécondation artificielle.
- » On sait que, par l'action de certains sels neutres ajoutés à l'eau de mer, c'est-à-dire par déshydratation anosmotique, on peut provoquer la parthénogenèse chez des œufs non fécondés d'animaux marins, où elle ne s'effectue pas spontanément; d'autre part, M. A.-P. Mathews a obtenu également la segmentation de l'œuf d'Oursin non fécondé par l'action de l'éther, du chloroforme et de l'alcool. Mais voici maintenant que M. Greeley annonce qu'il a vu que les abaissements de température peuvent diminuer l'hydratation des cellules vivantes et qu'il a fait des expériences lui ayant

<sup>(1)</sup> Voir Éthérisation des plantes en culture forcée, par M. Albert Maumené (La Nature, 2 novembre 1901).

permis de provoquer le développement d'œufs non fécondés, par un refroi-

dissement passager.

» Qu'il me soit permis de rappeler que ces faits particuliers ne sont que des applications des principes généraux que j'ai, depuis longtemps, établis expérimentalement. »

PATHOLOGIE ANIMALE. — Maladie des jeunes chiens. Statistique des vaccinations pratiquées du 15 mai 1901 au 15 mai 1902. Note de M. C. Phisalix, présentée par M. Chauveau.

- « Dans ma Communication à l'Académie du 7 avril 1901, j'ai montré que de jeunes chiens inoculés préventivement avec des cultures atténuées d'un cocco-bacille très voisin de celui que Lignières a découvert chez le chien, et qu'il a désigné sous le nom de *Pasteurella canis* (¹), résistent à l'inoculation intra-veineuse d'un virus fort et à la contagion directe par des animaux malades.
- » Il était intéressant de savoir si la vaccination serait efficace contre les causes d'infection naturelle et si le procédé de laboratoire était applicable dans la pratique.
- » Dans le but de m'en assurer, j'ai entrepris une expérience pour laquelle beaucoup de bonnes volontés se sont offertes, et depuis le 15 mai 1901 il a été vacciné un nombre de chiens qui, aujourd'hui, s'élève à plus de 1200.
- » Toutes les vaccinations faites en dehors du Muséum ont été pratiquées soît par les médecins, soit par les vétérinaires auxquels j'ai envoyé du vaccin. Toutes les observations ainsi que les renseignements ultérieurs m'ont été directement et régulièrement transmis par eux. Un certain nombre de ces essais, et non des moins importants, car ils portent sur des élevages de meutes ou sur des groupes de races différentes, ont la valeur d'une expérience de laboratoire, car ils ont été faits, soit en réservant des témoins, soit en éprouvant les chiens vaccinés par le contact avec des chiens malades. Les résultats que je présente peuvent donc donner sur l'efficacité de la méthode de vaccination des renseignements assez précis. En voici le résumé:
- » Sur 1250 chiens vaccinés du 15 mai 1901 au 15 mai 1902, 37 ont succombé à la maladie, 30 ont eu des atteintes bénignes, ce qui donne pour la mortalité le chiffre de 2,8 pour 100 et pour les cas d'atteintes légères celui de 2,4 pour 100. Dans une première statistique donnée le 1er novembre à la Société de médecine vétérinaire pratique, et portant sur 298 chiens, le pourcentage de la mortalité s'élevait à 4,3 pour 100.

<sup>(1)</sup> Cette espèce, comme je l'ai établi récemment (Bulletin du Muséum, avril 1902), est identique à la Pasteurella cabiaii.

Depuis, aucun cas de mortalité n'est survenu parmi les chiens faisant partie de cette première statistique.

- » Cela prouve que l'immunité persiste assez longtemps pour permettre aux animaux de traverser la période critique. Quant au léger abaissement du chiffre de la mortalité, il est vraisemblablement dû à ce que, depuis cette époque, les chiens ont été vaccinés plus tôt, à l'âge de 2 à 3 mois.
- » Si l'on examine dans leur ensemble les résultats des différentes observations, on voit que, sur les 37 chiens morts, 26 ont contracté la maladie après une seule inoculation, 11 après deux inoculations, et que, sur les 30 cas d'affections bénignes, 17 se sont produits après la première et 13 après la seconde inoculation. Le nombre des animaux atteints est donc plus grand après la première inoculation qu'après la seconde.
- » Comme les symptômes se manifestaient quelques jours après la vaccination, certains observateurs ont attribué ces accidents au vaccin lui-même. Il n'est pas impossible que des chiens très chétifs ou très sensibles soient rendus malades par le vaccin, mais ce n'est certainement pas le cas ici et en voici les raisons.
- » Sur les 26 cas de maladie survenus après une seule inoculation, 20 se sont manifestés très rapidement du troisième au dixième jour, et, chez quelques-uns, la mort est arrivée en 4 ou 5 jours; chez aucun de ces animaux la réaction locale, si caractéristique dans les conditions ordinaires, ne s'est produite. Or cette marche est complètement différente de celle de la maladie provoquée expérimentalement, soit par les cultures virulentes, soit par la toxine seule : dans ce dernier cas, il y a toujours une action locale, mais les principales manifestations extérieures de la maladie générale n'apparaissent qu'après une période d'incubation variable de 10 à 25 jours. D'autre part, ce même vaccin, inoculé dans les veines à la dose de 3cm³, n'a pas donné la maladie; on ne peut donc pas lui attribuer les accidents et les morts précoces consécutifs à la première inoculation, et il est vraisemblable d'admettre que les animaux étaient déjà en incubation au moment où ils ont été vaccinés. Cette opinion est corroborée par le fait que, chez les chiens déjà malades, le vaccin n'aggrave pas les symptômes. Ainsi, sur 35 chiens inoculés en pleine maladie, 20 ont guéri; les six cas de mort se rapportent à des formes pulmonaires et nerveuses, mais on ne peut pas dire que le vaccin en ait accéléré l'évolution fatale, puisque quelques chiens qui en étaient aussi gravement atteints ont guéri après la vaccination.
- » Si cette manière d'envisager les faits est conforme à la réalité, les résultats de la statistique pourront encore s'améliorer. En commençant la vaccination à 2 mois, on aura beaucoup plus de chances d'avoir affaire à des animaux encore indemnes de toute infection; depuis 6 mois, sur mes indications, la plupart des vétérinaires procèdent ainsi et j'ai pu déjà constater les heureux effets dus à cette modification.
- » Jusqu'ici, à de très rares exceptions près, la méthode de vaccination a été appliquée à des chiens de race pure de toutes catégories, et l'on sait que le tribut payé à la maladie par ces races sélectionnées est considérable, et que la mortalité s'élève de 25 à 80 pour 100. En prenant comme

moyenne le chiffre de 40 pour 100, je crois être bien au-dessous de la vérité. En abaissant cette mortalité à 2,8 pour 100, la vaccination a donc été réellement efficace. Et même, si à ce chiffre on ajoute des cas de morts qui, de l'avis des vétérinaires, ne sont manifestement pas dus à la maladie, on arrive à un total de 4,4 pour 100. C'est là un résultat déjà très satisfaisant d'où l'on peut tirer les conclusions les plus favorables relativement à l'utilité pratique de la méthode de vaccination des jeunes chiens. »

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — La lipase existe-t-elle dans le sang normal? Note de MM. MAURICE DOYON et Albert Morel, présentée par M. Chauveau.

- « Nous avons montré, dans une Note précédente, que le sérum ne contient pas de lipase. Pas plus que le sérum le sang ne renferme ce ferment. Cette conclusion ressort des faits suivants :
- » 1. Le sang (de chien) dépourvu de microbes ne fait pas varier l'alcalinité au tournesol (¹) d'un mélange d'huile et de carbonate de soude en solution aqueuse.
- » 2. Le sang (de chien) fait diminuer l'alcalinité au tournesol d'un mélange (huile et solution de carbonate de soude) après un séjour à l'étuve, si l'on ensemence le mélange avec quelques gouttes d'une culture provenant d'un sang accidentellement infecté.
- » Technique. Nous nous plaçons dans les conditions que M. Hanriot dit être les plus favorables. Nous mêlons à 400cm³ d'eau 100cm³ d'une solution de carbonate de soude à 55,74 de CO³ Na², 10 H²O par litre, et nous stérilisons. Nous émulsionnons dans cette solution 2cm³ d'huile de pied de bœuf stérilisée, nous y ajoutons 405 de sang recueilli aseptiquement. Les résultats que nous donnons expriment en centimètres cubes la quantité d'une solution d'acide acétique à 15,8 pour 1000 nécessaire pour saturer au tournesol bleu tout le mélange.

## Expériences.

	Alcalinité à l'origine.	Alcalinité Alcalinité Alcalinité à 35°.		
Sang de chien à jeun (aseptique) Sang de chien en digestion (aseptique)		160 128		

<sup>(1)</sup> Nous sommes obligés d'employer le papier de tournesol comme réactif indicateur en raison de la coloration du mélange.

	Aseptique.		Infecté par une culture.		
	Alcalinité à l'origine.	48 heures	Après 24 heures d'étuve.	Après 48 heures d'étuve.	
Sang de chien en digestion (d'abord aseptique, puis infecté)		142	116	95	

- » 3. Nous avons recherché si la diminution de l'alcalinité, constatée dans le cas où le mélange contient des microbes, est due à la mise en liberté d'acide oléique par saponification de l'huile de pied de bœuf (¹). Nous avons constaté qu'il n'y a pas d'acides gras combinés au carbonate de soude.
- » Technique. Nous avons employé la méthode bien connue de dosage des acides gras : acidification du mélange (sang + huile + solution de carbonate) par l'acide sulfurique, épuisement par l'éther rigoureusement neutre, enfin dissolution de l'extrait éthéré dans une solution de carbonate de soude et titrage de celle-ci à la phtaléine. Les résultats indiquent le nombre de centimètres cubes d'une solution d'acide acétique à 15,8 pour 1000 nécessaire pour saturer à la phtaléine 25°m² d'une solution étendue de CO³Na² traitée par l'extrait éthéré obtenu comme il a été dit.

## Expériences (2).

	Ase	Tofoott	
	à l'origine.	après 48 heures d'étuve.	Infecté après 48 heures d'étuve.
Sang de chien en digestion (sang seul)	17,8	17,4	17,2
Sang de chien en digestion (sang + huile)	1	18,2	18,0

PHYSIOLOGIE EXPÉRIMENTALE. — Recherches expérimentales sur l'action de la décompression sur les échanges respiratoires de l'homme. Note de M. J. Tissor, présentée par M. Chauveau.

« J'ai été amené, par les conditions expérimentales exceptionnelles dans lesquelles a bien voulu me placer M. Chauveau, à étudier de façon

<sup>(</sup>¹) Cette recherche est nécessaire pour dissiper l'incertitude des résultats précédents dus au peu de sensibilité du tournesol aux acides gras supérieurs.

<sup>(2)</sup> La recherche des acides gras a été effectuée dans les mélanges dont l'alcalinité au tournesol diminuait par suite de l'infection.

complète et avec des procédés nouveaux et rigoureux l'action de la décompression ou de la compression atmosphérique sur l'organisme (1).

- » Le dispositif expérimental consiste en une caisse en tôle de fer très forte, carrée, d'une capacité de 15<sup>m²</sup>, renforcée par une armature en fer très résistante. Une table placée à l'intérieur, la grandeur et la vaste capacité de l'enceinte permettent à deux personnes d'effectuer pendant plusieurs heures, avec toute la commodité possible, les expériences les plus délicates.
- » La pompe à faire le vide, très puissante, est placée à quelque distance de la chambre à décompression, à laquelle elle est reliée par une canalisation en fer de 20<sup>mm</sup> de diamètre intérieur. Elle est mue par un moteur à vapeur placé dans une salle voisine.
- » Je n'exposerai, dans cette Note, que quelques expériences préliminaires qui ont eu surtout pour but de s'assurer du fonctionnement de l'appareil. Elles n'en ont pas moins donné des résultats fort intéressants et qui montrent que les expériences qui suivront seront du plus grand intérêt. J'ai fait deux séries d'expériences: la première avait pour but de voir quel est l'effet de la décompression sur les échanges respiratoires de l'homme. La deuxième était destinée à l'étude comparative du travail musculaire, effectué à la pression normale ou dans une atmosphère décomprimée. Il ne sera question, dans cette Note, que de l'action de la décompression sur les échanges respiratoires, au repos.
- » Je me suis soumis, à l'intérieur de l'appareil, à une décompression progressive qui a atteint à la limite extrême une valeur de 28cm de mercure, dépression qui équivaut, lorsqu'on s'élève dans les airs, à une hauteur d'environ 3500m. Les conditions expérimentales actuelles ne m'ont pas permis de dépasser cette dépression. Mais j'espère pouvoir bientôt arriver à réaliser l'expérience avec une dépression d'au moins une demi-atmosphère.
- » Avant de commencer la décompression, j'ai pris mon coefficient respiratoire au repos. Je ne reviendrai pas sur les procédés à l'aide desquels cette mesure s'effectue. Ils ont été décrits en plusieurs endroits. Je me bornerai à rappeler qu'ils permettent

<sup>(1)</sup> Ces recherches m'ont été facilitées dans la plus large mesure par M. le professeur Arloing, directeur de l'École vétérinaire de Lyon, dans le laboratoire duquel ont lieu mes expériences et auquel je ne saurais trop exprimer ma reconnaissance.

Je dois aussi adresser mes plus vifs remercîments à MM. les membres de l'Aéro-Club; ils m'ont donné, en particulier, la possibilité d'effectuer mes recherches en me procurant un des éléments essentiels aux expériences, la pompe à faire le vide.

Je n'oublierai pas non plus M. Nicolas, qui a bien voulu se soumettre avec moi aux expériences de décompression.

d'expérimenter avec une rigoureuse exactitude et en laissant le sujet dans des conditions parfaitement normales.

- » Pendant la décompression, j'ai fait, à des pressions différentes, la mesure de mon coefficient. L'air expiré provenant d'une expérience d'une durée de 1 minute était enfermé dans un sac de caoutchouc, après avoir, au préalable, prélevé un échantillon pour l'analyse. La mesure du contenu des sacs a été effectuée à la pression et à la température extérieures au sortir de l'appareil.
- » Comme les expériences avaient lieu dans une atmosphère confinée, j'ai, bien entendu, analysé cette atmosphère et tenu compte de sa viciation progressive pour chaque détermination de coefficient.
  - » La décompression a été obtenue en 2 heures 30 minutes.
- » La limite de décompression étant atteinte, j'ai laissé rentrer l'air progressivement en ouvrant un robinet qui se manœuvre de l'intérieur de l'appareil. J'ai mis 30 minutes pour revenir à la pression normale et, aussitôt revenu à cette pression, j'ai fait une nouvelle détermination de coefficient, au repos.
- » Le Tableau suivant, qui contient en outre les chiffres des expériences relatives au travail musculaire, montre qu'il y a identité absolue entre les résultats obtenus et ceux que nous avions obtenus déjà, Hallion et moi, au cours d'une ascension en ballon.

			Inten	site						
			. abso	lue						
			des éch	anges	Intensité		Compo	osition		
			respirat	coires.	relat. des		de l'	air		
		Pression	-	-	échanges	Débit	expiré por	ur 100cm3.	Débit	Quotient
		baro-	CO2.	$O^2$ .	d'après	respir.	-		respir.	respi-
Temps.		métrique.	exhalé.	abs.	$CO^2+O^2$ .	réel.	CO <sup>2</sup> .	O2.	apparent.	ratoire.
8. o	( Dames	750 mm	/	185	7.0	1	- 0-	00	1	/
8.0	Repos	*	174		1,0	10,270	1,87	1,98	10,270	0,94
8.10	Travail	750	427	431	2,4	18,414	2,56	2,58	18,414	0,99
8.53	/ Entrée	dans l'app	areil et	début	de la dépr	ession.				
9.35	Repos	655	208	250	1,27	7,783	2,94	3,53	8,912	0,83
9.57	Repos	580	200	337	1,21	5,865	3,75	4,44	7,580	0,84
10.27	Repos	53o	168	199	1,02	5,326	3,47	4,11	7,530	0,84
10.45	Travail	500	456	469	2,57	13,782	3,64	3,74	20,673	0,93
11.10	Repos	485	185	224	1,11	4,893	4,16	5,04	7,565	0,83
12.15	Repos	750	180	229	1,11	7,433	2,66	3,39	7,433	0,79

- » Voici ces résultats très succinctement :
- » 1° La décompression ne diminue pas la valeur du coefficient respiratoire du sujet en repos; l'intensité absolue des échanges respiratoires reste sensiblement la même, quelle que soit la pression extérieure, jusqu'à une dé-

pression de 28cm de mercure. Cette conclusion est conforme à celle des

expériences de Lœwy (1) qu'elle confirme.

» 2° Le débit respiratoire réel, c'est-à-dire la quantité d'air mesuré à 0° et 760<sup>mm</sup> qui entre dans le poumon, diminue comme la pression et suit une courbe analogue à celle de la variation de pression.

» 3° Le débit respiratoire apparent (volume de l'air expiré à la pression et à la température actuelles) n'augmente pas. Il ne présente comme variations que celles qu'on rencontre habituellement chez tous les sujets.

- » 4º Comme le débit apparent ne varie pas et que la pression diminue, la tension de l'oxygène diminue progressivement dans l'air inspiré. L'augmentation progressive des altérations de l'air expiré, à mesure que la pression diminue, jointe à la fixité du débit respiratoire apparent, montre que cette diminution de tension n'a aucun effet sur la valeur absolue des échanges. Le sang a encore plus d'oxygène qu'il ne lui en faut.
- » 5° La quantité totale de CO² exhalé varie peu ou pas et montre que cette exhalaison n'obéit pas aux lois de la dissolution des gaz. »
- M. Pozzi-Escot adresse une Note sur les « Diastases oxydantes et réductrices de la Pomme de terre ».
- M. Stephanides adresse une Note relative aux idées d'Aristote et à celles de Galilée sur le mouvement.
- M. Fr. Laur adresse une Note concernant la « coïncidence des phénomènes volcaniques des Antilles avec les coups de grisou ».

A 4 heures et demie l'Académie se forme en Comité secret.

<sup>(1)</sup> A. Lœwy, Ueber die Respiration und Circulation unter verdünnter und verdichteter Sauerstoffarmer und sauerstoffreicher Luft (Arch. f. d. ges. Phys., t. LVIII, 1894).

## COMITÉ SECRET.

L'Académie décide d'envoyer aux Antilles une Mission chargée d'étudier les phénomènes volcaniques.

Elle nomme la Commission suivante, qui devra assurer l'exécution de sa décision:

MM. Janssen, Bassot, Hatt, Michel Lévy, de Lapparent, Alfred Picard et les Membres composant le Bureau.

La séance est levée à 5 heures et demie.

G. D.

#### BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus dans la séance du 5 mai 1902. (Suite.)

Société des Ingénieurs civils de France: Annuaire de 1902. Paris, 1 vol. in-8°. Les modifications de l'organisme à l'époque de la puberté, c'est-à-dire de 10 à 20 ans, par le Prince N.-V. VIAZEMSKI; t. I, fasc. 1, 2, 3 et t. II, fasc. 1, 2. (En langue russe.) Saint-Pétersbourg, 1901; 3 vol. in-8°. (Présenté par M. Edmond Perrier. (Hommage de l'Auteur.)

La S. Sindona che si venera a Torino, illustrata e difesa dal P. Giammaria Sanna Solaro. Turin, Vincenzo Bona, 1901; 1 vol. in-4°. (Hommage de l'Auteur.)

Sur la fabrication et le prix actuels des composés éthyléniques, par Louis Henry. (Extr. des Annales de la Société scientifique de Bruxelles, t. XXVI, 1902.) 1 fasc. in-8°.

Mémoire sur un appareil destiné à prévenir les accidents de chemins de fer, par Filibri. La Haye, 1902; 1 fasc. in-8°.

Recueil de l'Institut botanique (Université de Bruxelles), publié par L. Errera; t. V. Bruxelles, Henri Lamertin, 1902; 1 vol. in-8°. (Hommage de M. L. Errera.)

Bulletin de la Société belge de Géologie, de Paléontologie et d'Hydrologie; 16° année, t. XVI, fasc. 1, 1902. Bruxelles, imp. Hayez; 1 fasc. in-8°.

Report of the Commissioner of education for the year 1899-1900; vol. II. Washington, 1901; 1 vol. in-8°.

The canadian patent office record and register of copyrights and trade marks; vol. XXX, no 1. Ottawa, 1902; 1 fasc. in-4°.

Monthly weather Review; vol. XXX, no 1, january 1902. Washington; 1 fasc. in-4°.

Boletin Instituto geologico de Mexico; nº 15: Las rhyolitas de Mexico: segunda parte. Mexico, 1901; 1 fasc. in-4º.

The Wilson Bulletin, a quarterly journal of ornithology; vol. IX, no 1, march 1902. Oberlin, Ohio; 1 fasc. in-8°.

## ERRATA.

# (Séance du 13 janvier 1902.)

Note de MM. V. Grignard et L. Tissier, Action des combinaisons organomagnésiennes mixtes sur le trioxyméthylène, etc. :

Page 108, ligne 7, au lieu de  $d_0 = 0.8243$ , lisez  $d_0 = 0.8273$ .

# (Séance du 20 mai 1902.)

Note de M. H. Deslandres, Sur la force répulsive et les actions électriques émanées du Soleil, etc. :

Page 1135, ligne 20, au lieu de doit être plus forte que celle due à la particule ionique, lisez doit être plus forte que celle de la particule ionique.

Page 1136, ligne 11, au lieu de comparable à la force répulsive qui forme le noyau des comètes, lisez comparable à la force répulsive qui forme la queue des comètes.